ĐỖ QUANG MINH

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

KỸ THUẬT SẢN XUẤT VẬT LIỆU GỐM SỨ

NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA

Đỗ Quang Minh

KỸ THUẬT SẢN XUẤT VẬT LIỆU GỐM SỨ

(Tái bản lần thứ ba có sửa chữa)

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

30036093

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA
TP HỒ CHÍ MINH - 2012

GT.03.KTh(V)
ĐHQG.HCM-12

155-2012/CXB/283-08

KTh.GT.444-12(T

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU 7

Phần mở đầu KỸ THUẬT GỐM SỨ 9

0.1 Khái niệm 9

0.2 Các nhóm sản phẩm gốm sứ 10

0.3 Sơ đồ công nghệ chung 12

0.4 Cơ sở hóa lý của quá trình nhiệt độ cao 15

Chương 1 NGUYÊN LIỆU 19

A. NHÓM NGUYÊN LIỆU TỰ NHIÊN 19

1.1 Đất sét 19

1.2 Nhóm nguyên liệu cung cấp SiO_2 30

1.3 Tràng thạch 34

1.4 Hoạt thạch 36

1.5 Nguyên liệu cung cấp CaO 39

1.6 Thạch cao 41

1.7 Nguyên liệu cung cấp oxit nhôm (Al_2O_3) 44

B. NHÓM NGUYÊN LIỆU KỸ THUẬT 45

1.8 Oxit nhôm kỹ thuật (Al_2O_3) 45

1.9 Oxit titan (TiO_2) 46

1.10 Oxit zircon (ZrO_2) 47

1.11 Nguyên liệu cung cấp oxit bor (B_2O_3) 49

1.12 Nguyên liệu cung cấp oxit kiềm (R_2O) 51

1.13 Nguyên liệu cung cấp oxit chì (PbO) 52

1.14 Oxit sắt 53

Chương 2 CƠ SỞ KỸ THUẬT GỐM SỨ 54

2.1 Phân loại nguyên liệu theo đặc tính công nghệ tạo hình 54

2.2 Gia công cơ học nguyên liệu 59

2.3 Chuẩn bị phối liệu tạo hình 60

2.4 Các tính chất của huyền phù đổ rót 64
2.5 Các phương pháp tạo hình 66
2.6 Gia công nhiệt sản phẩm 74
2.7 Lò nung các sản phẩm ceramic 87
2.8 Bao nung và giá đỡ 90

Chương 3 LỚP PHỦ GỐM VÀ MEN 92
3.1 Lớp phủ gốm trên bề mặt vật liệu 92
3.2 Cấu trúc lớp trung gian giữa men và mộc gốm sứ 102
3.3 Một số tính chất của men 104
3.4 Trang trí men bằng màu 112
3.5 Phân loại theo vị trí trang trí giữa men và màu 118
3.6 Một số màu dùng phổ biến 122
3.7 Hòa màu 124
3.8 Thử độ bền màu 124
3.9 Một số dung dịch muối dùng trong kỹ thuật làm màu 124
3.10 Trang trí men bằng lớp kim loại mỏng 125

Chương 4 CÁC SẢN PHẨM GỐM SỨ TRONG HỆ K_2O-Al_2O_3-SiO_2 129
4.1 Phân loại gốm sứ 129
4.2 Sứ (porcelain) 132
4.3 Sứ điện 137
4.4 Sứ bền hóa 139
4.5 Gốm sứ xây dựng 140
4.6 Gạch gốm ốp, lát 148
4.7 Cốt liệu nhẹ (keramzit) 152

Chương 5 CÁC SẢN PHẨM GỐM SỨ KỸ THUẬT 158
5.1 Các sản phẩm hệ MgO-Al_2O_3-SiO_2 158
5.2 Gốm liti (Li_2O) 163
5.3 Gốm trên cơ sở TiO_2 và titanat 165
5.4 Gốm ferit 173
5.5 Hiện tượng siêu dẫn và vật liệu gốm siêu dẫn 179

Chương 6 GỐM CHỊU LỬA 184
6.1 Quá trình kết khối 185
6.2 Gốm trên cơ sở oxit tinh khiết 195
6.3 Gốm từ carbid, nitrid, borid và silicid 205
6.4 Vật liệu chịu lửa cho các lò công nghiệp 213
6.5 Nhóm vật liệu chịu lửa thành phần trong hệ Al_2O_3-SiO_2 231
6.6 Vật liệu chịu lửa bazơ 239
6.7 Vật liệu chịu lửa nấu chảy 246
6.8 Vật liệu chịu lửa grafit 248
6.9 Vữa vật liệu chịu lửa 249
6.10 Vật liệu cách nhiệt 250

Chương 7 CÁC VẬT LIỆU TỔ HỢP SILICAT (COMPOZIT) 255
7.1 Khái niệm về vật liệu tổ hợp (compozit) 255
7.2 Một số loại compozit thông thường 256
7.3 Tính toán độ bền cơ vật liệu compozit 259
7.4 Môđun đàn hồi của compozit sợi ngắn 261
7.5 Độ bền và sự phá hủy compozit sợi 261

Chương 8 VẬT LIỆU GỐM SỨ DÙNG TRONG Y HỌC 263
8.1 Những yêu cầu cơ bản với vật liệu cấy ghép 263
8.2 Các loại vật cấy ghép trong cơ thể 264
8.3 Răng sứ 267

TÀI LIỆU THAM KHẢO 269

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

LỜI NÓI ĐẦU

Gốm sứ là sản phẩm của công nghệ gốm sứ, một công nghệ xưa nhất của con người. Cho tới ngày nay, bên cạnh công nghệ gốm hiện đại, vẫn tồn tại quá trình sản xuất gốm sứ thủ công. Bên cạnh một ngành khoa học luôn tạo nên những vật liệu hiện đại, vẫn tồn tại quan điểm xem gốm sứ chỉ như là quá trình sản xuất các sản phẩm đất nung, gốm thô, gốm mỹ nghệ... Gốm sứ là ngành công nghệ, mà quá trình công nghệ hiện đại nhất vẫn song hành cùng những quá trình sản xuất cổ xưa nhất.

Kiến thức về khoa học công nghệ, khoa học vật liệu ngày càng sâu sắc, làm tăng tốc quá trình phát triển công nghệ gốm, tạo nên những sản phẩm hoàn toàn mới.

Khoa học về vật liệu gốm sứ trước hết nhằm nghiên cứu xác định thành phần pha của vật liệu, giải thích và làm sáng tỏ những quá trình biến đổi của chúng, từ đó xác định điều kiện công nghệ thích hợp, tạo nên những vật liệu mới có hình dạng xác định, thành phần pha và những tính chất được dự báo trước. Nghiên cứu cấu trúc vi mô của vật liệu đang là xu hướng của quá trình tạo nên những vật liệu mới. Những biến đổi về công nghệ cũng dựa trên cơ sở những hiểu biết cơ bản về cấu trúc vi mô của vật liệu và ngược lại, chỉ những công nghệ phù hợp mới tạo nên những sản phẩm có cấu trúc và tính năng cần thiết. Công nghệ vật liệu mới sẽ dẫn tới việc sử dụng nguyên liệu tổng hợp, những thiết bị điều khiển nghiêm ngặt các thông số công nghệ.

KỸ THUẬT SẢN XUẤT VẬT LIỆU GỐM SỨ được biên soạn theo chương trình đào tạo sinh viên chính quy ngành Silicat, Khoa Công nghệ Vật liệu.

Để hiểu rõ nội dung trình bày trong tài liệu, sinh viên cần nắm vững các môn học trước gồm: "Hóa lý Silicat; Quá trình và thiết bị công nghệ Silicat và Hóa học chất rắn".

Nội dung cuốn sách gồm phần mở đầu và ba phần chính:

***Phần mở đầu** trình bày khái niệm về vật liệu gốm sứ và những cơ sở khoa học của nhóm vật liệu này.*

Phần 1: *Nguyên liệu cho vật liệu gốm sứ (chương 1)*

Phần 2: *Kỹ thuật cơ sở (chương 2 và 3)*

Phần 3: *Các sản phẩm gốm sứ (chương 4 đến 8).*

Qua quá trình giảng dạy, tác giả đã nhận được nhiều ý kiến đóng góp trao đổi của các đồng nghiệp cũng như của sinh viên về nội dung cuốn sách. Sau mỗi lần tái bản, cuốn sách đã được sửa chữa và bổ sung nhiều kiến thức mới. Mặc dù vậy, những thiếu sót là không thể tránh khỏi, rất mong sự đóng góp tiếp tục của người đọc. Người biên soạn xin trân trọng cảm ơn.

Mọi ý kiến đóng góp xin gửi về địa chỉ: PGS.TS Đỗ Quang Minh, Bộ môn Silicat, Khoa Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc gia TP HCM, 268 Lý Thường Kiệt, Q.10.

Điện thoại: 083 8.650.271

Tác giả

PGS.TS Đỗ Quang Minh

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

KỸ THUẬT GỐM SỨ

0.1 KHÁI NIỆM

Gốm sứ (*ceramic*) về mặt cấu trúc vi mô là các vật liệu rắn vô cơ với cấu trúc dị thể, thành phần khoáng và hóa khác nhau. Thành phần pha của vật liệu gốm sứ gồm pha đa tinh thể, pha thủy tinh và có thể cả pha khí. Các sản phẩm gốm sứ được sản xuất từ các nguyên liệu dạng bột mịn, tạo hình rồi đem nung đến kết khối ở nhiệt độ cao.

Khái niệm gốm sứ có thể hiểu theo công nghệ sản xuất ra nó. Gốm sứ bao gồm một lớp rất lớn các sản phẩm công nghệ được ứng dụng trong những lĩnh vực hết sức khác nhau. *Đặc trưng cơ bản của quá trình công nghệ gốm sứ là quá trình ở nhiệt độ cao. Nhờ nhiệt độ cao, các phản ứng pha rắn và kết khối xảy ra trong phối liệu bột mịn, tạo sản phẩm có độ bền cơ và những tính chất cần thiết khác.*

Vật liệu gốm sứ có thể được phân loại theo những cách khác nhau, tùy thuộc vào quan điểm xem xét vấn đề. Những phương pháp phân loại chủ yếu là:

- Theo thành phần hóa và thành phần pha: vật liệu đơn tinh thể, đa tinh thể, vật liệu hệ Al_2O_3-SiO_2, hệ MgO-SiO_2, hệ Al_2O_3-SiO_2-CaO, thủy tinh...
- Theo độ xốp của vật liệu: vật liệu xốp, sít đặc, kết khối...
- Theo tổ chức hạt vật liệu: gốm thô, gốm mịn...
- Theo công dụng của vật liệu: gốm xây dựng, gốm mỹ thuật, gốm kỹ thuật, gốm y sinh...
- Theo truyền thống hình thành: đất nung, sành, sứ, bán sứ, fajans, malorca...
- Theo thành phần khoáng chính trong sản phẩm: gốm mulit, gốm corund, gốm không pha thủy tinh, gốm thủy tinh, gỗ gốm...

Các sản phẩm gốm sứ ngày nay được hiểu theo bản chất công nghệ hình thành: công nghệ gốm. Nhưng để hiểu rõ bản chất vật liệu và những biến đổi chất xảy ra khi nung, xem xét các vật liệu gốm sứ theo thành phần hóa học và thành phần pha của chúng vẫn là cách thuận lợi.

0.2 CÁC NHÓM SẢN PHẨM GỐM SỨ

Phân loại sản phẩm gốm sứ rất khó, một số nhóm như sau:

0.2.1 Các hợp chất silicat (Silicer)

Một cách đơn giản, theo thành phần hóa có thể hiểu các hợp chất silicat là các hợp chất có chứa oxit SiO_2 trong thành phần.

Về mặt cấu trúc, các hợp chất silicat được định nghĩa là các hợp chất tạo thành trên cơ sở nhóm cấu trúc kiểu $[SiO_4]^{4-}$. Do khả năng liên kết của nhóm tứ diện này với nhau và với các cation khác (đặc biệt là các hợp chất alumo-silicat), tạo thành lớp hợp chất vô cùng phong phú, có ứng dụng lớn trong đời sống và kỹ thuật.

Nhóm sản phẩm được xem như ngành gốm sứ truyền thống dùng đất sét, cát, đá vôi và tràng thạch làm nguyên liệu chính: đất nung, sành bán sứ, sứ, gốm thô, gốm tinh, các loại vật liệu chịu lửa dùng cho các lò công nghiệp như silic (hay dinas), samot, cao nhôm...

Công nghệ sản xuất xi măng Poóclăng và thủy tinh silicat có vai trò riêng, rất đặc biệt thuộc về nhóm này.

0.2.2 Gốm từ oxit tinh khiết (vật liệu kết khối)

Gốm từ oxit tinh khiết là những sản phẩm bột oxit tinh khiết, tạo hình rồi nung kết khối. Đây là trường hợp đặc biệt lý thú cho quá trình kết khối gốm (không có biến đổi hóa học, không có pha thủy tinh). Các sản phẩm oxit tinh khiết điển hình: corun (α-Al_2O_3), oxit zircon (ZrO_2), oxit thory (ThO_2), oxit berilly (BeO), oxit magie (MgO)... dùng làm vật liệu điện kỹ thuật, vật liệu chịu lửa cao cấp, vật cấy ghép vô cơ trong y học. Oxit uran (UO_2) dùng làm thanh nhiên liệu trong công nghiệp hạt nhân, oxit zircon (ZrO_2) làm vật liệu mài cao cấp làm động cơ đốt trong tương lai...

0.2.3 Đơn tinh thể

Đơn tinh thể safir nhân tạo quay từ dung dịch nóng chảy ở nhiệt độ cao, tinh thể quắc kích thước lớn quay từ thiết bị thủy nhiệt (SiO_2) và đơn tinh thể silic (Si) được coi là vật liệu ceramic trên cơ sở quá trình tạo hình từ bột nguyên liệu ở nhiệt độ cao, mặc dù còn những khác biệt về đặc trưng cấu trúc, thành phần pha...

0.2.4 Các loại nitrid, carbid, borid và silicid (gốm không oxy)

Nhóm vật liệu này được tạo nên trên cơ sở nung kết khối nguyên liệu bột các chất tương ứng.

Khác với các oxit về trạng thái liên kết hóa học, trong các vật liệu không chứa oxy này, liên kết cộng hóa trị chiếm ưu thế (SiC, B_4C, Si_3N_4, BN) hoặc các liên kết kim loại chiếm ưu thế (TiC, UC, TaC, TiN). Nhóm trên đặc trưng bởi điện trở cao, có tính bán dẫn, chịu mài mòn tuyệt hảo; nhóm thứ hai có nhiều tính chất như kim loại (đó thường là những dung dịch rắn, hoặc các hợp chất không tỷ lượng). Đây là nhóm vật liệu được dùng làm gốm điện trở, vật liệu mài, vật liệu cho các động cơ đốt trong, vật liệu chịu lửa cho động cơ tên lửa... Các gốm loại này vẫn luôn phát triển, ngày càng có những ứng dụng mới trong kỹ thuật.

0.2.5 Thủy tinh gốm (xitan, pyroceram hoặc gốm vi tinh)

Thủy tinh gốm (xitan) là vật liệu sản xuất từ thủy tinh được kết tinh có điều khiển thành khối những tinh thể nhỏ mịn, đồng đều. Vật liệu có độ sít đặc cao, độ bền hóa và đặc biệt là độ bền cơ rất cao so với thủy tinh cơ sở.

0.2.6 Vật liệu điện kỹ thuật

Vật liệu điện kỹ thuật như titanat bary ($BaO.TiO_2$) có hằng số điện môi rất cao, là thành phần chính của nhiều vật liệu điện. Ferit ($MeO.Fe_2O_3$) là những vật liệu sắt từ, dùng nhiều trong công nghệ radio, thiết bị vô tuyến, bộ nhớ máy tính... Một số vật liệu quang dẫn, chất siêu dẫn nhiệt độ cao hiện nay có cùng cơ sở công nghệ vật liệu gốm.

0.2.7 Kỹ thuật tạo lớp phủ gốm

Lớp phủ gốm như men cho xương gốm sứ hoặc kim loại, trong đó tạo lớp phủ gốm nhờ môi trường plazma lên bề mặt kim loại hoặc gốm là kỹ thuật mới đang dần hoàn thiện. Nhờ ngọn lửa tạo môi trường plazma, với nhiệt độ rất cao (6000 ÷ 10000°C và hơn nữa), các oxit dạng bột bị nóng chảy đập lên bề mặt kim loại có liên kết rất bền và tạo nên lớp bảo vệ bề mặt có độ bền cơ, bền hóa cao.

Cơ sở của sự phân loại này là bản chất quá trình công nghệ trên *cơ sở của phản ứng pha rắn và kết khối (có thể có hoặc không có pha lỏng với độ nhớt cao)*. Quá trình công nghệ đặc trưng là tạo hình từ *nguyên liệu bột, nung (hoặc nấu) cho phản ứng và kết khối ở nhiệt độ cao*. Khái niệm này cho phép chúng ta nhìn nhận nét đặc trưng quan trọng nhất của các vật liệu gốm, từ đó có cơ sở hiểu biết sâu sắc những vật liệu truyền thống và nghiên cứu tạo nên những vật liệu mới.

Với quá trình biến đổi tính chất của vật liệu xảy ra ở nhiệt độ cao, thuật ngữ *"nung"* được dùng cho các quá trình biến đổi xảy ra chủ yếu ở pha rắn và *"nấu"* cho các quá trình biến đổi chủ yếu ở pha lỏng. Từ đây, chúng ta sẽ chỉ quan tâm tới nhóm sản phẩm mà tính chất của chúng được tạo nên hoặc biến đổi chủ yếu thông qua quá trình nung.

Như vậy, theo nghĩa này, quá trình sản xuất vật liệu gốm được hiểu là những ngành công nghệ sản xuất một lớp vật liệu rất lớn. Nhu cầu phát triển khoa học kỹ thuật và cuộc sống luôn đòi hỏi sự hoàn thiện của vật liệu đã có, tạo nên những vật liệu có tính chất mới. Đó cũng là nhu cầu thực tiễn đòi hỏi sự phát triển tương xứng của khoa học công nghệ về gốm.

0.3 SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ CHUNG

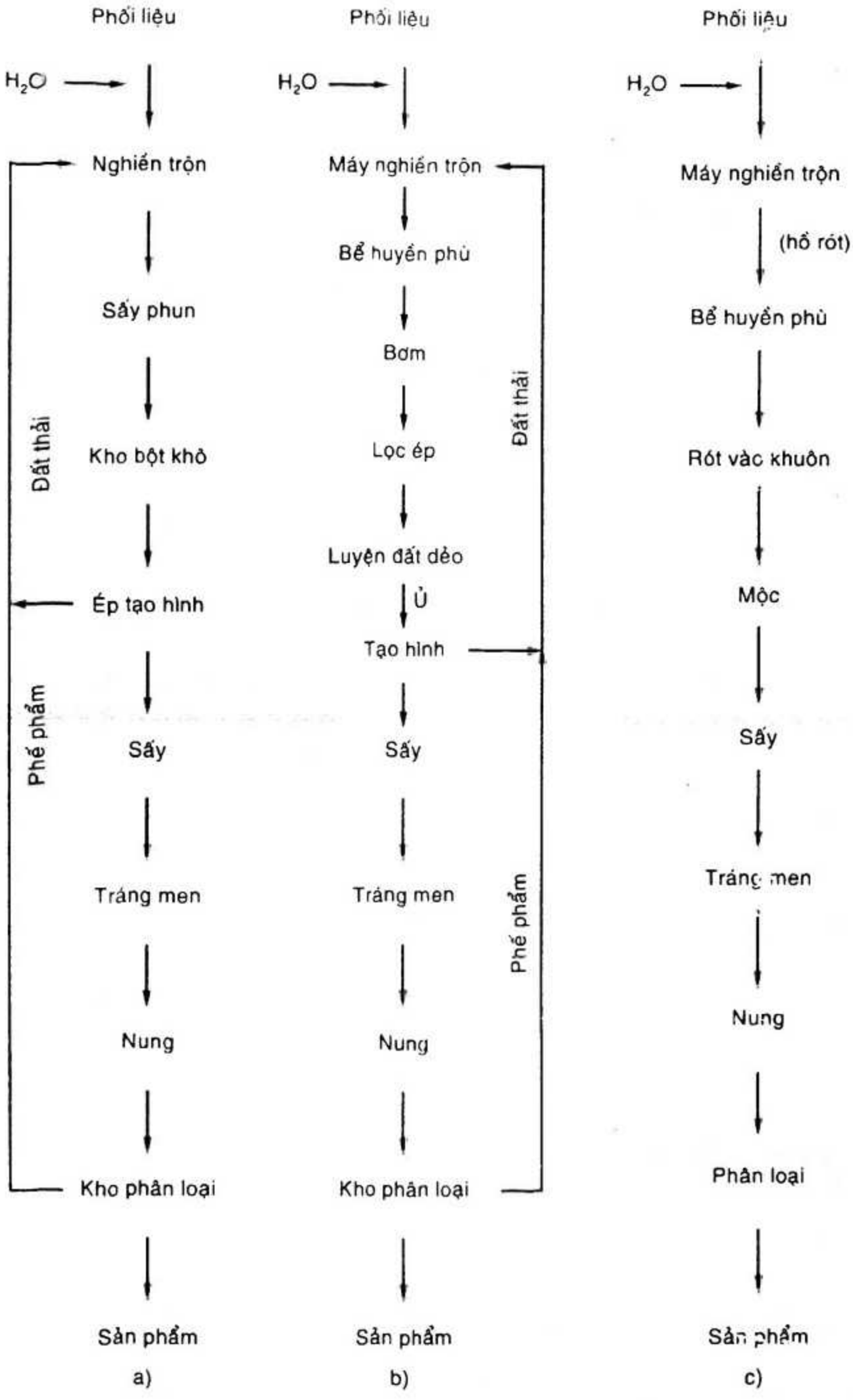
Nguyên liệu tự nhiên hoặc kỹ thuật được phối liệu theo những tỷ lệ thành phần hóa, thành phần khoáng và cỡ hạt cần thiết (theo đơn phối liệu), nghiền đủ mịn, tạo hình bằng những phương pháp khác nhau rồi đem nung tạo sản phẩm kết khối.

Tùy thuộc vào chủng loại sản phẩm, có thể có công nghệ nung sản phẩm một lần hoặc hai lần. Nếu kể tới nung màu trang trí trên men, sản phẩm có thể phải qua lửa lần thứ ba hoặc nhiều hơn.

Với các sản phẩm gốm thông thường như gốm thô, gốm mỹ nghệ, một số loại fajans, phổ biến là phương pháp nung một lần. Sản phẩm được tạo hình, trang trí và nung hoàn thiện trong một lần nung duy nhất.

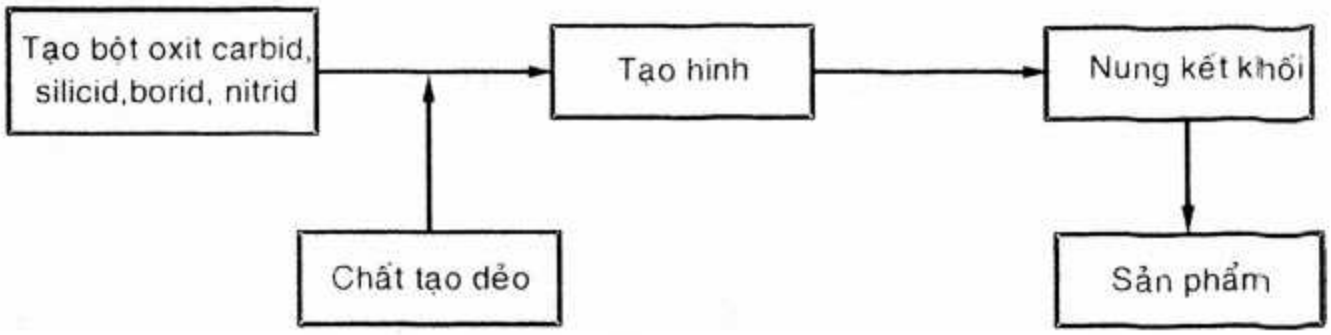
Với phương pháp nung hai lần, sản phẩm được tạo hình thành mộc. Mộc được nung trước một lần (khoảng 800÷900°C), đem tráng men, sau đó nung lần thứ hai, gọi là nung hoàn thiện (thường từ 1200°C trở lên). Khái niệm nhiệt độ nung sản phẩm thường chỉ nhiệt độ nung lần thứ hai này (trong một số ít trường hợp, nhiệt độ nung lần thứ hai không phải nhiệt độ nung cao nhất). Để tăng hiệu quả thẩm mỹ, người ta trang trí trên men, rồi nung lần thứ ba ở nhiệt độ thấp hơn (thường khoảng 720 ÷ 800°C, hoặc thấp hơn), để màu bám chặt vào lớp men.

Hình 0.1 là sơ đồ công nghệ chung sản xuất một số vật liệu gốm cổ điển theo công nghệ nung một lần.



Hình 0.1 *Sơ đồ nguyên tắc về quá trình sản xuất một sản phẩm gốm*
a) Phương pháp ép bán khô; b) Phương pháp dẻo; c) Phương pháp đổ rót

Quá trình sản xuất các loại gốm từ oxit tinh khiết, các loại gốm đặc biệt như các loại nitrid, carbit, borid, silicid... có sơ đồ công nghệ tóm tắt như sau:



Hình 0.2 *Sơ đồ nguyên tắc sản xuất các sản phẩm gốm từ các oxit tinh khiết, carbid, silicid*

Tạo bột các oxit tinh khiết, các silicid, borid, nitrid khá phức tạp. Nếu trong công nghệ gốm cổ điển, dùng nguyên liệu tự nhiên (đất sét) là chủ yếu thì với nhóm sản phẩm này, nguyên liệu bột ban đầu chủ yếu là nguyên liệu kỹ thuật, phải tổng hợp, gia công tạo các hợp chất cần thiết. Những biến đổi hóa học chủ yếu xảy ra trong giai đoạn này. Bột nguyên liệu có thể phải nung ở nhiệt độ cao để đảm bảo dạng thù hình bền vững. Sau đó nghiền lại tạo các nguyên liệu bột cần thiết cho công đoạn sau, công đoạn tạo hình rồi nung kết khối. Sơ đồ trên hình 0.2 mô tả tóm tắt quá trình công nghệ này.

Chất tạo dẻo thường dùng là các chất hữu cơ. Đôi khi chất tạo dẻo vẫn là đất sét, nhưng hàm lượng nhỏ và sản phẩm thường có chất lượng kém so với sản phẩm cùng loại dùng chất tạo dẻo hữu cơ. Sau khi tạo hình là nung kết khối. Quá trình nung sau này, không có biến đổi hóa học rõ ràng, chủ yếu xảy ra quá trình kết khối. Kết khối trường hợp này chỉ là quá trình vật lý, trong đó vật liệu có sự biến đổi tổ chức, kích thước hạt đóng vai trò quan trọng tới tính chất vật liệu.

Công nghệ gốm cũng áp dụng tạo hình vật liệu kim loại. Người ta còn gọi đó là luyện kim bột. Tạo bột kim loại bằng các phương pháp như nghiền, phun khí vào dòng kim loại nóng chảy, khử bột oxít tương ứng..., tạo hình rồi nung kết khối. Đây là phương pháp tương đối mới với vật liệu kim loại, tạo nên vật liệu loại mới. Chúng ta không đi sâu hơn vấn đề này.

0.4 CƠ SỞ HÓA LÝ CỦA QUÁ TRÌNH NHIỆT ĐỘ CAO

0.4.1 Cơ sở nhiệt động

Các biến đổi trong hệ cô lập có thể mô tả bởi phương trình cơ bản của nhiệt động học:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

trong đó: ΔG - thế nhiệt động đẳng áp hay năng lượng tự do Gibbs

ΔH - biến đổi entalpi; ΔS - biến đổi entropi.

Quá trình sẽ tự xảy ra khi $\Delta G < 0$, nghĩa là $\Delta H < T.\Delta S$.

Với các phản ứng pha rắn, thường ΔS rất nhỏ, để $\Delta H < T.\Delta S$ thì nhiệt độ T phải tương đối lớn. Điều này phần nào giải thích tại sao phản ứng pha rắn thường xảy ra ở nhiệt độ cao.

0.4.2 Tính toán nhiệt động

Cũng như mọi phản ứng hóa học khác, có thể tính toán các thông số nhiệt động phản ứng pha rắn.

Ví dụ, xét hiệu ứng nhiệt phản ứng tạo mulit (loại khoáng cần thiết trong các sản phẩm sứ). Mulit có thể tổng hợp từ các đơn oxit theo phản ứng sau:

$$3Al_2O_3 + 2SiO_2 = 3Al_2O_3.2SiO_2 + \Delta H \qquad (*)$$

(*mulit*)

Cơ chế phản ứng có thể phân thành hai giai đoạn:

$$Al_2O_3 + SiO_2 = Al_2O_3.SiO_2 \qquad (1)$$

(*silimanhit*)

có: $\Delta H_1 = -44{,}81 kcal/mol$

$$Al_2O_3.SiO_2 + 2Al_2O_3 + SiO_2 = 3Al_2O_3.2SiO_2 \qquad (2)$$

(*mulit*)

có: $\Delta H_2 = -151{,}92 kcal/mol$

Do: (*) = (1) + (2)

Nên hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo mulit sẽ là:

$$\Delta H_* = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -44{,}81 - 151{,}92 = -196{,}73\ kcal/mol$$

0.4.3 Chuyển chất trong chất rắn theo cơ chế khuếch tán

Trong chất lỏng và chất khí, phản ứng diễn ra đồng thời trong toàn bộ thể tích bị chiếm. Với phản ứng pha rắn, quá trình xảy ra trước hết trên bề mặt phân chia pha. Cơ chế chuyển chất trong chất rắn là cơ chế khuếch tán, động lực quá trình là sự chênh lệch nồng độ. Điều cần lưu ý: các lỗ trống trong cấu trúc tinh thể cũng được coi là có khả năng dịch chuyển, trong trường hợp này, quá trình chuyển chất theo hướng ngược lại.

Các hiện tượng khuếch tán thường được mô tả bởi các định luật Fick. Theo định luật Fick I, dòng khuếch tán J_i của cấu tử i theo phương x qua một đơn vị diện tích vuông góc với phương khuếch tán x sẽ là:

$$J_i = -D_i \frac{\delta C_i}{\delta x}$$

trong đó: D_i - hệ số khuếch tán của cấu tử i

$\frac{\delta C_i}{\delta x}$ - gradient nồng độ của cấu tử i.

Tốc độ biến đổi nồng độ theo thời gian τ của dòng khuếch tán cấu tử i được mô tả bằng định luật Fick II:

$$\frac{\delta C_i}{\delta \tau} = D_i \frac{\delta^2 C_i}{\delta x^2}$$

Kết quả khuếch tán có thể tạo dung dịch rắn, hợp chất hóa học hoặc sự hoàn thiện cấu trúc.

0.4.4 Phản ứng không hoàn toàn và sự tồn tại các pha giả bền

Phản ứng pha rắn trong thực tế công nghệ là các quá trình không thuận nghịch, diễn ra không hoàn toàn. Đặc trưng thấy rõ nhất là luôn tồn tại các pha tinh thể giả bền. Trạng thái giả bền là trạng thái hệ không tồn tại ở dạng cân bằng tương ứng với các điều kiện nhiệt động như nhiệt độ, áp suất và thành phần hệ. Pha giả bền không bền nhiệt động, luôn có xu hướng chuyển về pha tinh thể tương ứng, bền vững hơn về mặt nhiệt động.

Do quá trình biến đổi không hoàn toàn, trong hệ tồn tại đủ các pha có thể: sản phẩm phản ứng, sản phẩm trung gian và các pha tham gia phản ứng ban đầu còn chưa phản ứng hết. Pha lỏng không kết tinh hoàn toàn sẽ tồn tại ở dạng pha thủy tinh trong sản phẩm sau phản ứng, xét về mặt nhiệt động, cũng là một trạng thái giả bền.

0.4.5 Xác định cơ chế kết khối

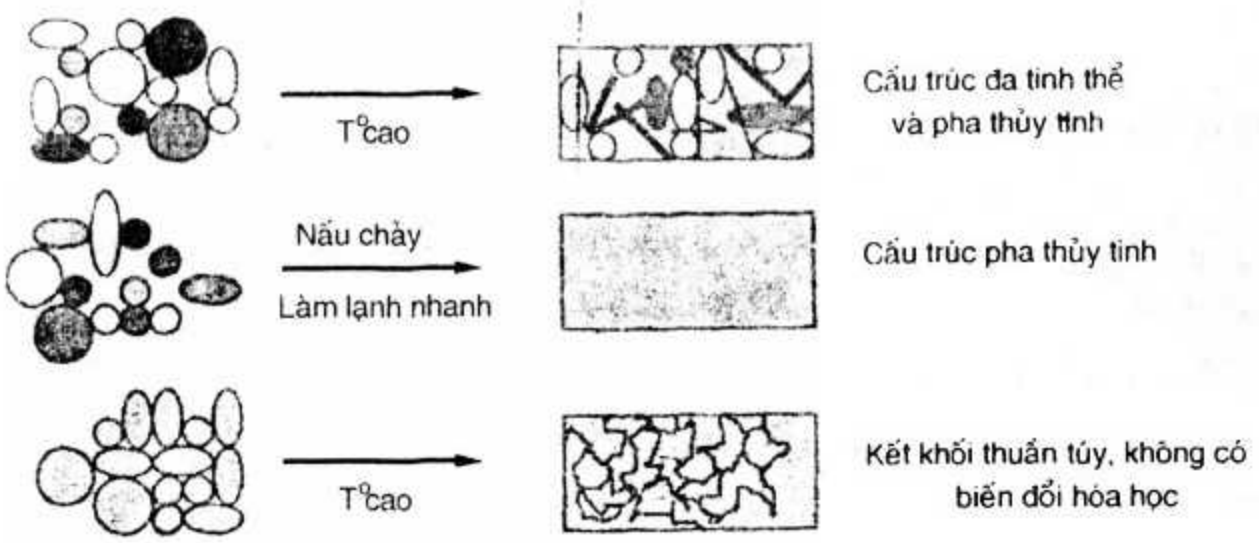
Kết khối là quá trình các hạt vật liệu rời tự liên kết với nhau thành khối rắn chắc. Các dấu hiệu đánh giá kết khối là sự co rút, giảm thể tích, thay đổi độ hút nước, tăng trọng lượng riêng và tăng độ bền cơ... của vật liệu sau khi gia nhiệt.

Dưới tác dụng nhiệt độ tăng dần, trong phối liệu dạng bột sẽ xảy ra một loạt quá trình hóa lý phức tạp như: tách ẩm, biến đổi thù hình, phản ứng hóa học ở pha rắn, pha lỏng xuất hiện và tham gia quá trình biến đổi hóa học hoặc lý học... Các quá trình này xảy ra phức tạp, khó tách bạch. Tuy nhiên, quá trình kết khối về bản chất được coi là một quá trình vật lý, không xét tới các phản ứng hóa học (quá trình hóa học được xét riêng). Động lực của quá trình kết khối là sự giảm năng lượng tự do bề mặt giữa các hạt tiếp xúc với nhau. Giai đoạn đầu của kết khối gắn liền với sai sót dạng lỗ trống trong cấu trúc tinh thể.

Nếu kết khối có mặt pha lỏng, pha lỏng có thể sẽ chảy tràn vào lấp kín các lỗ xốp hoặc bao quanh hạt rắn, làm tăng quá trình khuếch tán ở vị trí tiếp xúc (chưa xét tới các phản ứng hóa học).

Điển hình cho quá trình kết khối (không có mặt pha lỏng và cũng hoàn toàn không có biến đổi hóa học) là quá trình kết khối của các sản phẩm gốm từ oxit tinh khiết như: Al_2O_3 kết khối, ZrO_2 kết khối, MgO kết khối... Điển hình cho quá trình kết khối có mặt pha lỏng và những biến đổi hóa lý phức tạp trong vật liệu gốm là quá trình kết khối các sản phẩm sứ (*porcelain*).

Biến đổi pha khi nung vật liệu có thể tóm tắt theo sơ đồ hình 0.3.



Hình 0.3 *Minh họa những khả năng biến đổi pha trong vật liệu*

0.4.6 Ý nghĩa việc phân biệt cơ chế phản ứng

Phân biệt rõ cơ chế phản ứng và kết khối trong vật liệu có ý nghĩa quan trọng trong thực tiễn công nghệ. Ví dụ:

- Với quá trình có phản ứng hóa học và kết khối có mặt pha lỏng, tăng cường khả năng hoạt hóa của bột nguyên liệu là cần thiết; không cần quan tâm lắm tới các dạng biến đổi thù hình của nguyên liệu đóng vai trò chất chảy và chúng có thể có cỡ hạt hơi thô hơn nguyên liệu gầy; nhiệt độ nung thường là nhiệt độ cao hơn nhiệt độ xuất hiện pha lỏng (T_e) một chút. Trong trường hợp này, chất phụ gia khoáng hóa thường có tác dụng giảm nhiệt độ nóng chảy của hệ. Độ bền cơ của sản phẩm chủ yếu phụ thuộc độ bền của pha kém bền trong các pha tinh thể và pha thủy tinh (pha lỏng khi làm nguội thường ở trạng thái thủy tinh). Pha thủy tinh tăng làm tăng mức kết khối xét theo độ hút nước nhưng độ bền cơ và một số tính chất khác chưa chắc đã tăng.

- Với quá trình kết khối pha rắn không có pha lỏng và không có biến đổi hóa học thường dùng chất tạo dẻo là các chất hữu cơ. Nhiệt độ nung các sản phẩm loại này thường trong khoảng $0,7 \div 0,8 T_{nc}$ (T_{nc} - nhiệt độ nóng chảy). Bột nguyên liệu thường có dạng thù hình bền vững ở nhiệt độ cao. Do tổ chức hạt hạt là yếu tố quyết định độ bền cơ, do đó các chất phụ gia phải tác dụng tăng hệ số khuếch tán, làm giảm kích thước hạt và làm sao cho cỡ hạt đồng đều.

- Trong từng lĩnh vực ứng dụng cụ thể, yêu cầu về thành phần và cấu trúc vật liệu rất khác nhau. Ví dụ, cần phân biệt độ bền cơ của vật liệu chịu lửa ở nhiệt độ thường và nhiệt độ cao liên quan tới những biến đổi pha trong quá trình sử dụng vật liệu. Trong điều kiện tiếp xúc với tác nhân ăn mòn, vật liệu cần có độ sít đặc (VLCL đúc, nấu chảy). Trường hợp thanh đốt, vật liệu kém bền ở nhiệt độ thường, nhưng lại tiếp tục kết khối, tăng độ bền cơ trong quá trình sử dụng ở nhiệt độ cao.

Khái niệm về quá trình gốm hay silicat đều được xây dựng trên cơ sở lý thuyết về phản ứng pha rắn và kết khối. Để nắm vững vấn đề trình bày ở đây, sinh viên trước hết phải được trang bị tốt những kiến thức về cấu trúc vật liệu, hóa lý silicat và hóa học chất rắn.

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

Chương 1

NGUYÊN LIỆU

Tính chất nguyên liệu phụ thuộc vào thành phần hóa, thành phần khoáng và kích thước hạt của chúng. Tạp chất với hàm lượng khác nhau có thể có ảnh hưởng nhất định tới tính chất nguyên liệu. Ổn định thành phần và tính chất nguyên liệu luôn là yêu cầu hàng đầu trong sản xuất công nghiệp.

Công nghệ silicat và các vật liệu vô cơ cổ điển sử dụng nguyên liệu tự nhiên, ít được gia công. Đất sét, cao lanh, đá vôi, cát, tràng thạch... dùng trong công nghệ ở dạng hầu như tự nhiên, chỉ khi các nguyên liệu tự nhiên không đủ các thành phần cần thiết, mới bổ sung các dạng nguyên liệu kỹ thuật, phần lớn ở dạng oxit kỹ thuật hoặc các chất khi phân hủy vì nhiệt tạo các oxit.

Trong phần này, chúng ta sẽ giới thiệu một số nguyên liệu tự nhiên hoặc nhân tạo thường dùng nhất.

A. NHÓM NGUYÊN LIỆU TỰ NHIÊN

1.1 ĐẤT SÉT

1.1.1 Khái niệm về đất sét

Nguyên liệu cơ bản của công nghệ gốm sứ cổ điển là đất sét. Đất sét là tên chung chỉ loại nguyên liệu đất chứa các nhóm khoáng alumo-silicat ngậm nước có cấu trúc lớp (còn gọi là các khoáng sét) với độ phân tán cao, trộn với nước có tính dẻo, khi nung tạo sản phẩm kết khối rắn chắc.

Các khoáng chính thường có trong đất sét:

1- Khoáng caolinhit: $Al_2(Si_2O_5)\,(OH)_4$

2- Khoáng halloysit: $Al_2(Si_2O_5)\,(OH)_4.2H_2O$

3- Khoáng montmorillonit: $Al_{1,67}[(Na,Mg)_{0,33}](Si_2O_5)_2(OH)_2$

4- Khoáng pirophilit: $Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2$

5- Khoáng illit: $Al_{2-x}Mg_xK_{1-x-y}(Si_{1,5y}Al_{0,5+y}O_5)_2(OH)_2$

Đất sét là nguyên liệu cung cấp đồng thời Al_2O_3 và SiO_2. Ngoài ra, trong thành phần luôn có lẫn cát (SiO_2), đá vôi ($CaCO_3$) tràng thạch $(K,Na)_2O.Al_2O_3.6SiO_2$, các tạp chất khoáng chứa nhôm và sắt như ho.tit (α-FeOOH) gibbsite (γ-$Al(OH)_3$), diaspore (α-AlOOH)...Nhờ tính dẻo và độ phân tán cao, đất sét có vai trò đặc biệt quan trọng khi tạo hình vật liệu silicat. Thành phần hóa, thành phần khoáng và do đó các tính chất vật lý cũng như khả năng tham gia phản ứng của các loại đất sét là rất khác nhau.

Vì những đặc tính trên, đất sét mang những tên gọi khác nhau. Trong nhiều trường hợp, tên các loại đất được gọi theo tên khoáng chính trong thành phần của nó. Ví dụ: cao lanh (khoáng chính là caolinhit), pirophilit (khoáng chính là pirophilit), bentonit (khoáng chính là montmorillonit)...

1.1.2 Giải thích tính dẻo của đất sét

Tính dẻo là tính chất quan trọng của đất sét trong quá trình tạo hình. Tính dẻo của đất sét được giải thích như sau:

1.1.2.1- Theo quan điểm cấu trúc khoáng

Đất sét có tính dẻo khi trong thành phần chứa những khoáng có tính dẻo. Ví dụ, khoáng montmorillonit và halloysit có lớp nước nằm giữa các lớp cấu trúc, do đó làm giảm lực liên kết giữa các lớp cấu trúc. Các lớp cấu trúc có thể trượt đi một khoảng nhất định mà cấu trúc cơ bản không bị phá vỡ, nhờ vậy, montmorillonit và halloysit có tính dẻo.

Bentonit là loại đất sét có thành phần khoáng chính là montmorillonit với cỡ hạt rất mịn (cỡ hạt nhỏ hơn 1μm chiếm hơn 60%) do đó rất dẻo. Phối liệu dùng nhiều đất sét bentonit có tính dẻo cao, khả năng phản ứng lớn, tương đối dễ tạo hình nhưng độ co rút khi sấy lớn, hình dễ bị biến dạng khi sấy. Với bentonit chỉ dùng rất ít (3 ÷ 4%) trong phối liệu có thể đủ tạo dẻo cho mộc.

Trong caolinhit lực liên kết OH^- và O^{2-} giữa các lớp là lực liên kết hydro khá bền, do đó khoáng caolinhit là loại khoáng không có tính trương nở và không có tính dẻo. Cao lanh là loại đất có thành phần khoáng chính là caolinhit nên kém dẻo. Thực tế, cao lanh

nguyên liệu vẫn có tính dẻo, dù kém, do trong nguyên liệu luôn lẫn những khoáng có tính dẻo (như montmorillonit, halloysit...), hoặc do sự có mặt của những hạt kích thước rất mịn.

Pirophillit là tên đất sét với thành phần khoáng chính là pirophyllit. Trong thực tế, thường xếp pirophyllit vào nhóm hoạt thạch (talc) do Al^{3+} bị thay thế đồng hình trong cấu trúc bởi Mg^{2+}.

1.1.2.2- Theo quan điểm kích thước hạt

Về mặt vật lý, tính dẻo của đất sét còn được giải thích do ảnh hưởng của kích thước hạt. Hạt đất sét có kích thước rất nhỏ (độ phân tán cao), thuộc về kích thước hệ keo. Do tương tác đặc biệt trong liên kết của hệ keo đất sét-nước, trong đó nước có khả năng tạo lớp vỏ mỏng khá bền quanh hạt keo đất sét. Sự trượt lên nhau giữa lớp vỏ nước này tạo cho đất sét tính dẻo. Trong trường hợp này, kích thước hạt (hay độ phân tán) đóng vai trò quyết định tính dẻo của đất sét.

Đất sét thông thường có thể có 20 ÷ 50% lượng hạt bé hơn 1μm, đó là kích thước hệ keo. Độ phân tán hay cỡ hạt của đất sét là một thông số công nghệ quan trọng đánh giá chất lượng đất sét, bởi một loạt các ứng dụng của nó phụ thuộc vào kích thước hạt. Tồn tại quan điểm định nghĩa đất sét theo kích thước hạt: đất sét là loại đất mà các hạt bé hơn 1μm chiếm từ 60% trở lên.

Người ta cũng có thể gọi tên đất sét theo công dụng chính của nó. Ví dụ, đất sét trắng (do ít Fe_2O_3), đất sét chịu lửa (do chứa ít chất chảy, hàm lượng Al_2O_3 cao), đất sét làm gốm thô, đất sét làm gạch, đất làm sành, làm sứ...

Kích thước hạt sét có thể giải thích theo nguồn gốc hình thành: đất sét có nguồn gốc từ các loại tràng thạch phong hóa. Các hạt khoáng sét càng mịn càng dễ bị cuốn theo dòng nước rồi sau đó tích tụ thành mỏ đất sét. Cao lanh hạt thô hơn, tích tụ tại mỏ đá gốc nên trắng và ít tạp chất hơn.

Thành phần hóa là một chỉ số đánh giá chất lượng và khả năng ứng dụng của các loại đất sét. Với cao lanh, hàm lượng Al_2O_3 càng cao càng tốt (tối đa 39%, là thành phần caolinhıt lý thuyết). Hàm lượng SiO_2 cao thường do lẫn nhiều cát; sự có mặt nhiều oxit kiềm liên quan tới tràng thạch và hàm lượng Fe_2O_3 cao làm giảm

nhiệt độ nung, giảm tính chịu lửa... Thành phần một số đất sét có thể tham khảo trong bảng 1.1

Bảng 1.1 *Thành phần khoáng và hóa một số loại đất sét*

Đất sét / Thành phần	Cao lanh (% lý thuyết)	Cao lanh	Đất sét chịu lửa	Đất sét thường	Đất sét làm sành	Đất sét làm gạch
SiO_2	46,6	44 ÷ 52	44 ÷ 56	45 ÷ 60	45 ÷ 75	60 ÷ 80
Al_2O_3	39,5	34 ÷ 39	31 ÷ 38	14 ÷ 20	15 ÷ 37	5 ÷ 20
Fe_2O_3	–	0,3 ÷1,0	0,6 ÷ 3,0	0,5 ÷ 1,2	0,7 ÷ 4,5	3 ÷ 15
TiO_2	–	0,1 ÷1,0	–	0,1 ÷ 1,3	–	–
CaO	–	0,2 ÷1,2	–	0,1 ÷ 1,0	–	0 ÷ 18
MgO	–	0,1 ÷ 0,7	–	0,1 ÷ 2,0	–	0 ÷ 3
$Na_2O + K_2O$	–	0,1 ÷ 0,5	0,1 ÷ 1,5	–	0,1 ÷ 2,0	3 ÷ 1
MKN	13,9	11 ÷ 13,5	–	10 ÷ 15	–	3 ÷ 5
Khoáng sét	100	90 ÷ 99	84 ÷ 98	62 ÷ 98	50 ÷ 97	–
Tràng thạch	–	0,5 ÷ 4,0	1 ÷ 4	1 ÷ 9	1 ÷ 7	–
Quắc	–	0,5 ÷ 6,0	1 ÷ 15	1 ÷ 35	3 ÷ 47	–

1.1.3 Xác định cỡ hạt đất sét

Cỡ hạt là một trong những đặc tính vật lý quan trọng nhất của đất sét. Cỡ hạt đất sét được xác định bằng những phương pháp sau:

Phân loại bằng sàng: đây là phương pháp cơ học đơn giản nhất. Người ta dùng các sàng với kích cỡ mắt sàng khác nhau để phân loại hạt đất sét. Phương pháp này không hiệu quả với các loại hạt kích thước nhỏ hơn 10μm. Thực tế, thường phân loại bằng phương pháp ướt.

Phương pháp lắng: nguyên tắc dựa vào định luật Stốc: tốc độ lắng của các hạt rất nhỏ trong môi trường chất lỏng (ở đây là nước) tỷ lệ với kích thước hạt. Công thức để tính như sau:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\eta} r^2 . g$$

trong đó: v - tốc độ chìm lắng của hạt trong chất lỏng, (m/s)

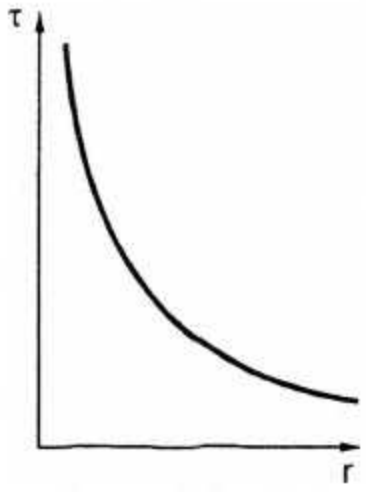
r - bán kính hạt (coi hạt có dạng hình cầu), (m)

η - độ nhớt chất lỏng, (ρz)

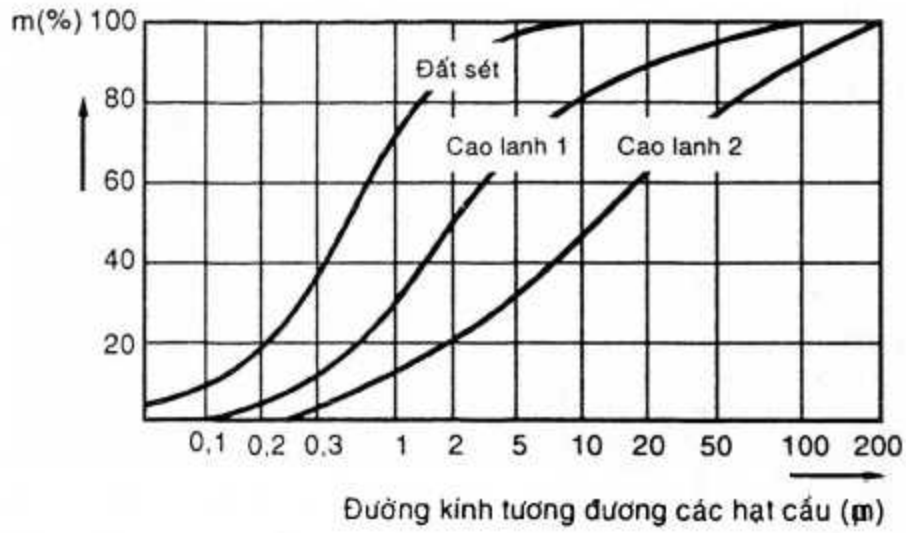
ρ_1, ρ_2 - tỷ trọng của chất rắn và chất lỏng (kg/m^3).

Với hệ cao lanh-nước, cao lanh: ρ = 2,65; nước: ρ_L = 1 và η = 0,0114, ta có r = $0{,}0564v^{1/2}$.

Đo tốc độ lắng của hạt, sau đó tính kích thước của hạt. Đây là phương pháp thường dùng trong thực tế kỹ thuật để xác định kích thước hạt đất sét. Đồ thị quan hệ thời gian lắng và kích thước hạt τ-r chỉ ra trên hình 1.1.



Hình 1.1 *Quan hệ thời gian lắng τ và kích thước hạt r*



Hình 1.2 *Sự khác biệt kích thước hạt trong các loại đất sét*

Trong thực tế, giá trị đo có những khác biệt nhất định, do các giả thiết của định luật Stốc còn những điểm chưa phù hợp (hạt không phải dạng cầu, tỷ trọng hạt rất khác nhau, độ nhớt môi trường cũng luôn biến đổi...). Hình 1.2 cho sự so sánh tương đối kích thước hạt cao lanh và đất sét.

Phân tích cỡ hạt bằng máy lazer: chiếu chùm tia lazer lên hạt đất sét đang rơi, chùm tia lazer sẽ bị tán xạ. Chùm tia tán xạ được thu nhận bởi bộ cảm biến, phân bố cường độ sáng trên bộ cảm biến tỷ lệ với kích thước hạt. Đây là phương pháp hiện đại cho kết quả rất nhanh với độ tin cậy cao.

1.1.4 Huyền phù hệ đất sét-nước

Để tạo hình các sản phẩm gốm sứ, phải trộn nước với nguyên liệu chứa đất sét (trường hợp nguyên liệu dùng đất sét làm chất tạo dẻo). Lượng nước đưa vào phụ thuộc phương pháp tạo hình được lựa chọn. Với phương pháp tạo hình ép khô độ ẩm thường từ $4 \div 8\%$, phương pháp bán khô, độ ẩm thường từ $10 \div 18\%$; với phương pháp tạo hình dẻo, lượng nước cao chiếm từ $20 \div 25\%$. Khi lượng nước tăng ($25 \div 30\%$), đất sét mất tính dẻo, biến thành hệ bùn nhão hoặc hơn nữa ($35\% \div 60\%$), thành hệ huyền phù đất sét-nước.

Trong hệ huyền phù đất sét-nước, đất sét là pha phân tán còn nước là môi trường phân tán. Huyền phù hệ đất sét-nước đóng vai trò quan trọng trong việc tạo hình các sản phẩm bằng phương pháp đổ rót.

Tùy mức độ phân tán của đất sét và lượng nước trong hệ, huyền phù hệ đất sét-nước có thể ổn định hoặc không ổn định:

- Nếu cỡ hạt $0,001 \div 0,1\mu m$, hệ huyền phù ổn định

- Nếu cỡ hạt trong khoảng $0,1 \div 10\mu m$ hệ huyền phù không ổn định, dễ bị kết tụ.

Để huyền phù ổn định, người ta có thể dùng phương pháp làm bền tĩnh điện hoặc phương pháp hấp phụ polyme. Nguyên tắc chung của các phương pháp làm bền huyền phù là ngăn không cho các hạt phân tán xích lại gần nhau, ở khoảng cách lực Van-der Van có thể có tác dụng làm các hạt kết tụ thành hạt lớn hơn, dễ lắng hơn.

1.1.4.1- Phương pháp làm bền tĩnh điện

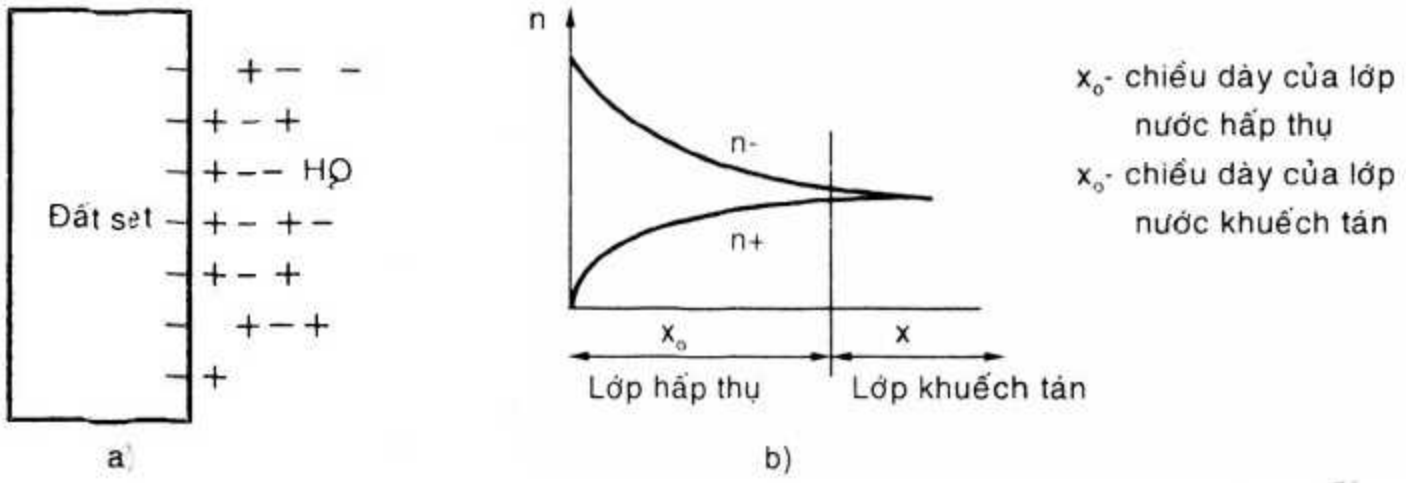
Trong huyền phù hệ nước - đất sét, các hạt đất sét tích điện âm, phân tử nước bị phân cực, tạo nhiều tầng nước hấp thụ bao quanh hạt đất sét. Tầng trong cùng gọi là tầng hấp thụ và tầng ngoài được gọi là tầng khuếch tán. Ranh giới giữa hai tầng nước hấp thụ và khuếch tán là đường cân bằng của các ion trái dấu.

Nguyên nhân các hạt đất sét tích điện âm là do các nhóm cấu trúc $\equiv Si-OH$ phân ly trong môi trường chất điện ly (là các dung dịch của nước). Sự phân ly, trước hết xảy ra trên lớp bề mặt hạt và chịu ảnh hưởng môi trường pH của chất điện ly. Khi pH nhỏ (thường là pH < 4), sự phân ly không xảy ra. Khi pH lớn (thường là pH > 7) sẽ xảy ra sự phân ly:

$$\equiv Si-OH \longrightarrow \equiv Si-O^- + H^+$$

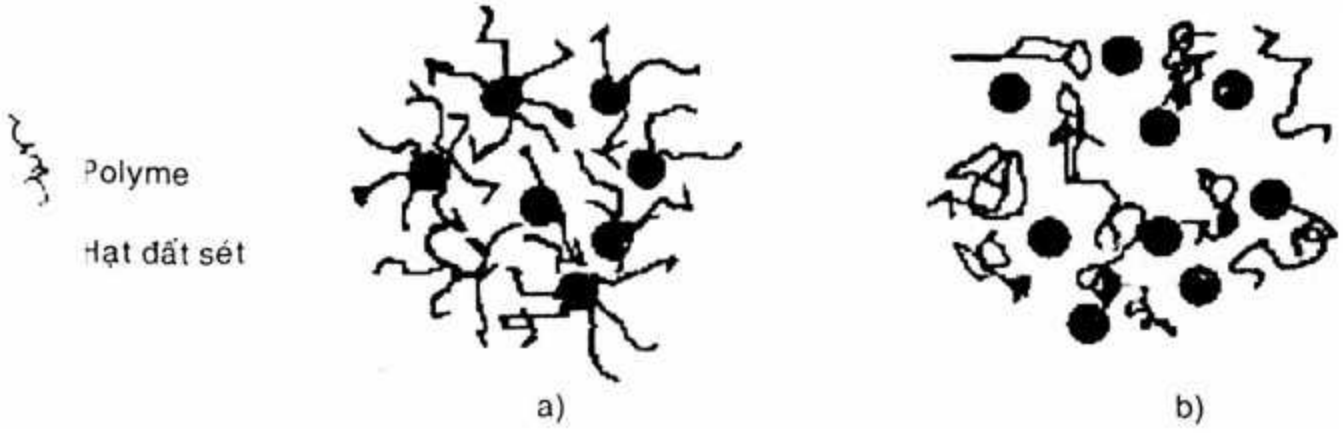
Điện tích bề mặt hạt đất sét tăng với sự tăng pH. Mặt khác, có sự trao đổi ion giữa đất sét và nước. Các ion biến tính như Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}... thoát khỏi hạt đất sét đi vào dung dịch nước cũng làm hạt sét tích điện âm. Để cân bằng điện tích, hạt đất sét hút các ion trái dấu. Ban đầu, các ion bán kính nhỏ (H_3O^+), hấp thụ lên bề mặt hạt đất sét dễ hơn các ion có bán kính lớn (như Na^+). Nhờ vậy, tạo lớp vỏ solvat hóa quanh hạt sét. Lớp vỏ càng dầy, hạt sét càng khó tiếp xúc với nhau, huyền phù càng bền. Các ion hóa trị cao như Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}... tạo lớp hấp phụ mỏng hơn lớp hấp phụ của các

ion hóa trị một như Na^+. Do những lý do như vậy, người ta dùng các muối kim loại kiềm như Na_2CO_3 (sođa), Na_2SiO_3 (thủy tinh nước)... cho thêm vào huyền phù đổ rót để làm bền huyền phù. Quá trình mô tả trên hình 1.3.



Hình 1.3 *Cấu trúc các lớp điện tích trong hệ đất sét nước*
a) Mô hình; b) Sự thay đổi nồng độ cation n^+
và anion n^- theo khoảng cách từ bề mặt tới giới hạn pha

1.1.4.2- Làm bền huyền phù bằng các polyme

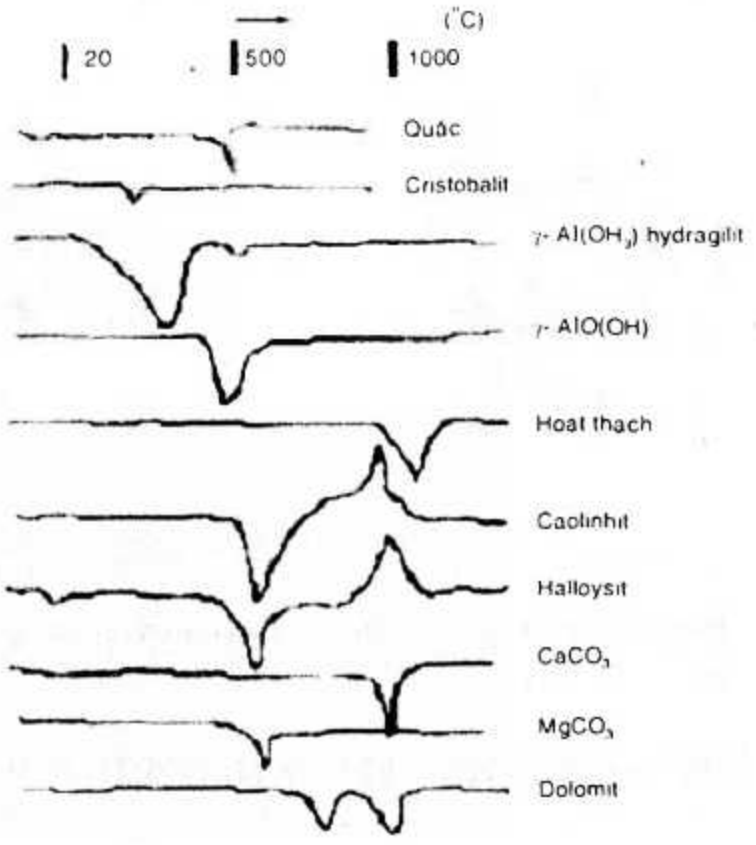


Hình 1.4 *Tác dụng làm bền của các polyme trong hệ đất sét - nước*
a) Polyme hấp phụ lên bề mặt vật rắn
b) Polyme không hấp phụ lên bề mặt vật rắn

Một số hợp chất polyme khi được đưa vào hỗn hợp đất sét-nước có thể làm bền huyền phù. Cơ chế làm bền của các polyme cũng là ngăn không cho các hạt rắn xích lại gần nhau, tránh tác dụng của lực Van-der Vàn làm cho hệ bị ngưng tụ (H.1.4). Các chất polyme có thể hấp phụ hoặc không hấp phụ lên bề măt hạt phân tán. Các polyme có thể dùng là: lòng trắng trứng, cao su mủ (hoặc latex), CMC (carborxyl methyl celuloz)... Để tăng hiệu quả làm bền, có thể dùng kết hợp cả hai phương pháp trên.

1.1.5 Những biến đổi hóa lý khi nung đất sét

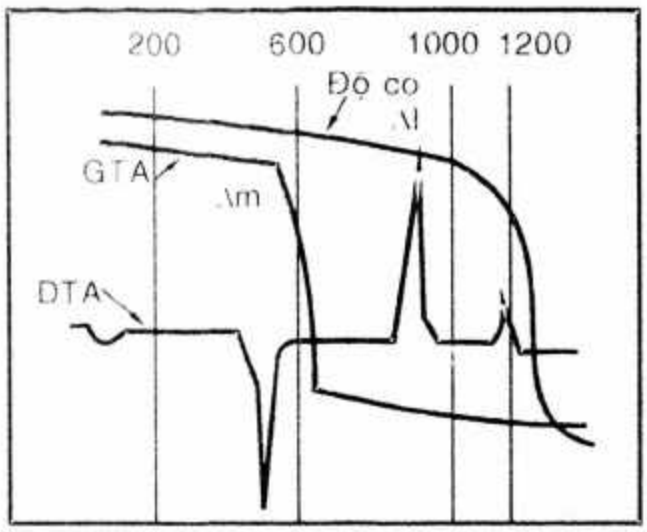
Đất sét là nguyên liệu chính của rất nhiều sản phẩm gốm sứ. Nắm vững quá trình biến đổi hóa lý khi nung đất sét luôn đóng vai trò quan trọng để giải thích và đưa ra chế độ nhiệt thích hợp, khi nung các sản phẩm gốm sứ có đất sét trong thành phần nguyên liệu. Phương pháp khảo sát biến đổi vì nhiệt thường dùng nhất là phân tích nhiệt vi sai (DTA). Đây là phương pháp phân tích dựa trên nguyên tắc đo sự chênh lệch nhiệt độ khi nung giữa mẫu cần nghiên cứu và mẫu chuẩn được nung trong cùng một điều kiện. Chênh lệch nhiệt độ được ghi lại trên đường cong $\Delta T = f(T)$. Trên đường cong ghi các hiệu ứng thu nhiệt và tỏa nhiệt ứng với những nhiệt độ xảy ra các hiệu ứng đó, so sánh với những hiệu ứng chuẩn mà ta đã biết trước, có thể được những quá trình xảy ra trong mẫu cần nghiên cứu. Trên hình 1.5 là các đường cong DTA của một số khoáng chính có trong đất sét. Hình 1.6 cho ta biết những biến đổi khác như biến đổi trọng lượng, độ co.



Hình 1.5 *Đường cong phân tích nhiệt sai (DTA) của một số khoáng*

Để đánh giá các hiệu ứng nhiệt chính xác hơn, cần phải kết hợp phân tích đồng thời một số quá trình khác như đường cong phân tích nhiệt vi sai (DTA), tổn thất trọng lượng (GTA), độ co (Δl), phân tích cấu trúc bằng tia Rơn – ghen (X – ray)... Ta xét ví dụ một vật liệu từ cao lanh nung trong hình 1.6.

Trên hình 1.6, hiệu ứng nhiệt thứ nhất (thu nhiệt) ở khoảng 500°C trên đường cong DTA tương ứng với sự mất nước liên kết, đồng thời caolinhit chuyển thành dạng mêta caolinhit với cấu trúc vô định hình. Sự mất nước được khẳng định rõ trên đường cong tổn thất trọng lượng (GTA) trong khoảng nhiệt độ này.



Hình 1.6 *Các đường cong khi đốt nóng caolanh*

Hiệu ứng nhiệt thứ hai (tỏa nhiệt) ở khoảng 950°C tương ứng với quá trình phân hủy mêta caolinhit thành các oxit, spinel ($2Al_2O_3.3SiO_2$) hoặc mulit nguyên sinh.

Từ 1100÷1200°C sự tạo mulit nguyên sinh khá rõ cùng với cristobalit (SiO_2), quá trình này tương ứng với hiệu ứng nhiệt thứ ba (tỏa nhiệt) trên đường cong DTA. Sự co của vật thể (kích thước dài giảm) được thể hiện trên đường cong Δl. Quá trình co của vật liệu khi nung (một dấu hiệu nhận biết sự kết khối) có thể xảy ra khi có phản ứng hóa học (các hiệu ứng nhiệt trên đường cong DTA), cũng như không có phản ứng (không có hiệu ứng nhiệt trên đường cong DTA).

Quá trình có thể mô tả bằng sơ đồ phản ứng sau:

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \xrightarrow{500 \div 600^\circ C} Al_2O_3.2SiO_2 + 2H_2O$$

(Caolinhit) (Mêtacaolinhit)

$$2(Al_2O_3.2SiO_2) \xrightarrow{925 \div 1025^\circ C} 2Al_2O_3.3SiO_2 + SiO_2^{\cdot}$$

(Spinel)

$$3\,(2Al_2O_3.3SiO_3) \xrightarrow{> 1000^\circ C} 2(3Al_2O_3.2SiO_2) + 5\,SiO_2^{\cdot}$$

(Mulit)

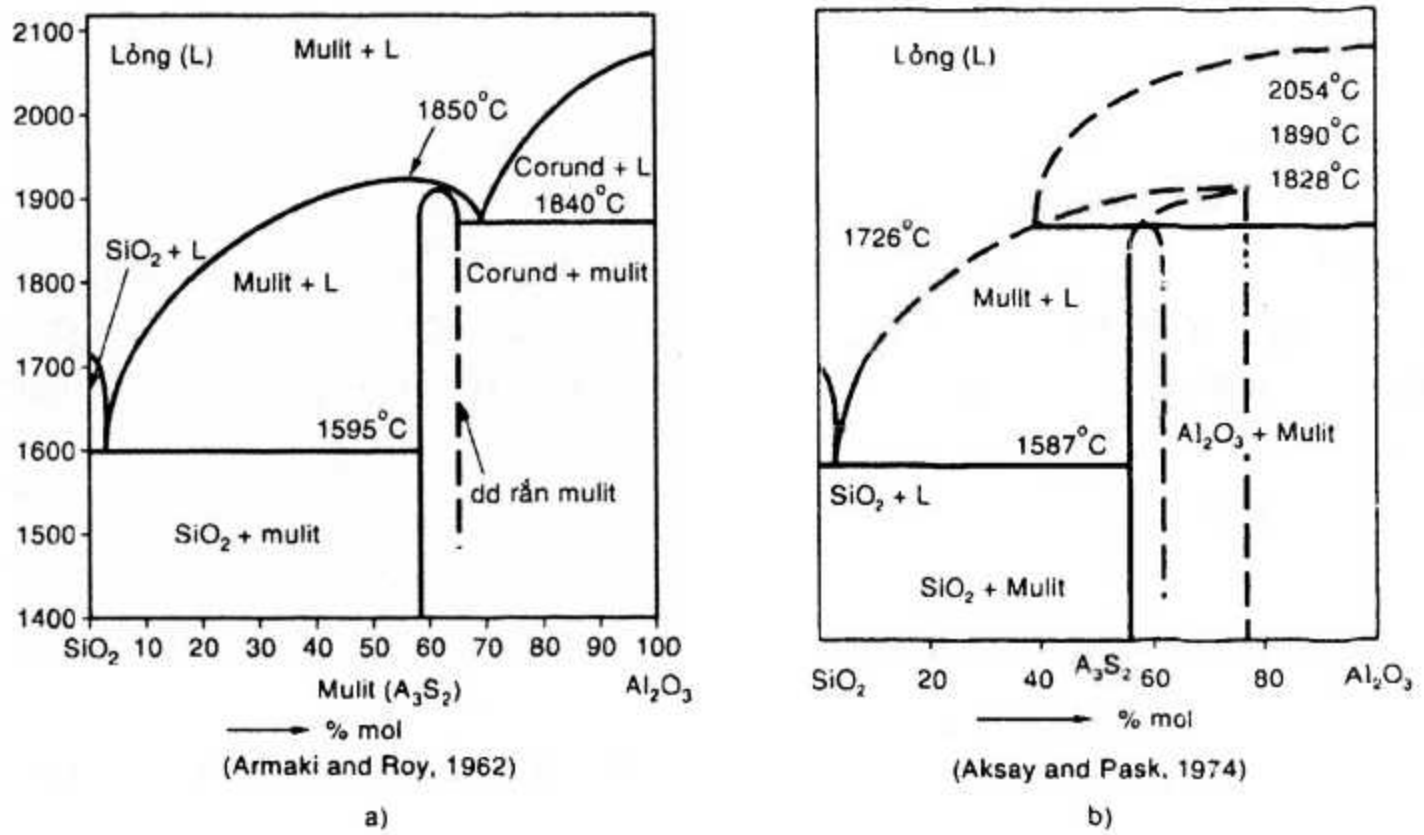
$$SiO_2^{\cdot}\text{- (Vô định hình)} \xrightarrow{> 1250^\circ C} SiO_2\text{ - (Cristobalit)}$$

Tồn tại những quan điểm khác nhau khi giải thích dãy biến đổi này. Trạng thái giả bền của caolinhit có thể còn chứa H_2O, khoáng dạng spinel có thể có hệ số tỷ lượng khác, và như vậy ít nhiều ảnh hưởng tới sự tạo khoáng mulit. Trong nhiều tài liệu, ta

có thể gặp những quan điểm cho rằng, sau khi mất nước cấu trúc, khoáng caolinhit phân hủy thành các oxit tự do và như vậy mêtacaolinhit không phải là một hợp chất, mà là hỗn hợp các oxit tự do SiO_2 và Al_2O_3 có độ phân tán và hoạt tính rất cao.

Do hầu hết các khoáng có trong đất sét khi mất nước có những tính chất biến đổi vì nhiệt tương tự như caolinhit, nên dãy biến đổi nhiệt của caolinhit được dùng đặc trưng cho quá trình biến đổi vì nhiệt của hầu hết các loại khoáng sét, chỉ sai lệch chút ít về nhiệt độ và mức độ xảy ra các hiệu ứng nhiệt, chứ không phải đất sét chỉ có khoáng caolinhit.

Nhiệt độ nung càng cao, lượng pha lỏng nhiều, dùng biểu đồ pha hệ Al_2O_3-SiO_2 để nghiên cứu những biến đổi khi nung các khoáng đất sét càng phù hợp. Có những sự khác biệt nhất định về dạng các biểu đồ pha. Phổ biến là hai dạng như trên hình 1.7.



Hình 1.7 *Biểu đồ pha hệ SiO_2-Al_2O_3*

Trên cả hai dạng biểu đồ pha, ta thấy hợp chất tinh thể bền vững duy nhất của hệ SiO_2-Al_2O_3 là mulit $3Al_2O_3.2SiO_2$ (viết tắt là A_3S_2). Mulit có thành phần lý thuyết 71,80% trọng lượng Al_2O_3 và 28,20% trọng lượng SiO_2. Mulit là khoáng cần thiết nhất trong nhiều sản phẩm công nghệ silicat như sứ (*porcelain*), các sản phẩm gốm và VLCL nung từ đất sét, cao lanh... do có độ bền cơ, độ bền hóa, bền nhiệt cao.

Các dạng biểu đồ pha hệ SiO_2-Al_2O_3 (H.1.7) có khác biệt chủ yếu là nhiệt độ nóng chảy và khoảng nhiệt độ bền vững của dung dịch rắn mulit. Trên thực tế, điều này không ảnh hưởng tới các quá trình công nghệ silicat do nhiệt độ nung các sản phẩm gốm sứ thông thường thấp hơn nhiệt độ đường pha lỏng và mulit hình thành từ phản ứng pha rắn ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với nhiệt độ tổng hợp từ oxit tinh khiết, hoặc kết tinh từ pha lỏng.

Mulit hình thành trong các nguyên liệu có chứa khoáng sét ở nhiệt độ rất thấp so với nhiệt độ hình thành mulit từ các đơn oxit trên biểu đồ pha. Điều này được giải thích do vai trò phản ứng ở pha rắn. Khi các khoáng đất sét phân hủy vì nhiệt, tạo các đơn oxit hoạt tính rất cao dễ phản ứng tạo mulit. Sự có mặt của các tạp chất trong nguyên liệu đóng vai trò khoáng hóa cũng giúp cho tinh thể mulit hình thành với số lượng đáng kể ở nhiệt độ thấp. Các oxit tinh khiết, do mạng tinh thể bền vững, kém hoạt tính, khó tạo dung dịch rắn trong điều kiện cân bằng. Vì vậy, trong sản xuất người ta không tổng hợp mulit từ các oxit tinh khiết. Đây cũng là ví dụ điển hình về vai trò của nguyên liệu, của phản ứng pha rắn hay vai trò của thành phần khoáng trong công nghệ silicat.

Về mặt nhiệt động hóa học, có thể giải thích do hàng rào thế năng khi tạo mulit từ các oxit tinh khiết nấu chảy rồi kết tinh (trong biểu đồ pha khi cân bằng) cao hơn nhiều hàng rào thế năng khi hình thành từ các khoáng của đất sét.

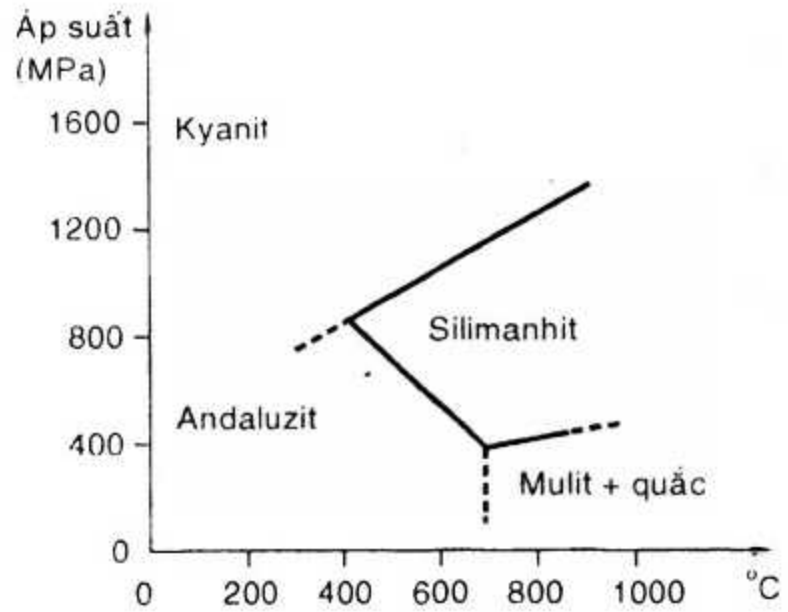
1.1.6 Nhóm khoáng silimanhit

Một nhóm khoáng quan trọng thuộc về hệ SiO_2-Al_2O_3 là nhóm khoáng silimanhit ($SiO_2.Al_2O_3$), trong đó Al_2O_3: 62,9%; SiO_2: 37,1%.

Khoáng silimanhit hình thành trong tự nhiên ở áp suất tương đối cao, vì vậy không được thể hiện trên biểu đồ pha nhiệt độ - thành phần, vốn được thiết lập trong điều kiện áp suất thường. Đây là nguyên liệu tốt nhất để sản xuất VLCL mulit và VLCL silimanhit.

Cũng như mulit, silimanhit có độ chịu lửa và độ bền nhiệt cao, dùng làm VLCL cao cấp. Trong thực tế kỹ thuật, để thay thế nhóm silimanhit, có thể dùng mulit tổng hợp ở nhiệt độ cao từ hỗn hợp đất sét và boxit. Nhóm silimanhit có ba dạng thù hình: silimanhit, anđalusit, kyanit.

Ở nhiệt độ cao, áp suất thường cả ba dạng thù hình đều có khả năng chuyển thành mulit với sự biến đổi thể tích đáng kể. Biểu đồ biến đổi khoáng nhóm kyanit và mulit xem hình 1.8. Tính chất của các khoáng tham khảo trong bảng 1.2.



***Hình 1.8** Biểu đồ pha $AlSiO_5$*

***Bảng 1.2** Dãy biến đổi của nhóm khoáng kyanhit và mulit*

Tên khoáng	Mật độ ($g.cm^{-3}$)	Dãn nở thể tích (%)
Mulit	3,02	–
Silimanhit	3,24	7 ÷ 8
Andaluzit	3,1 ÷ 3,2	3 ÷ 6
Kyanit	3,5 ÷ 3,6	16 ÷ 18

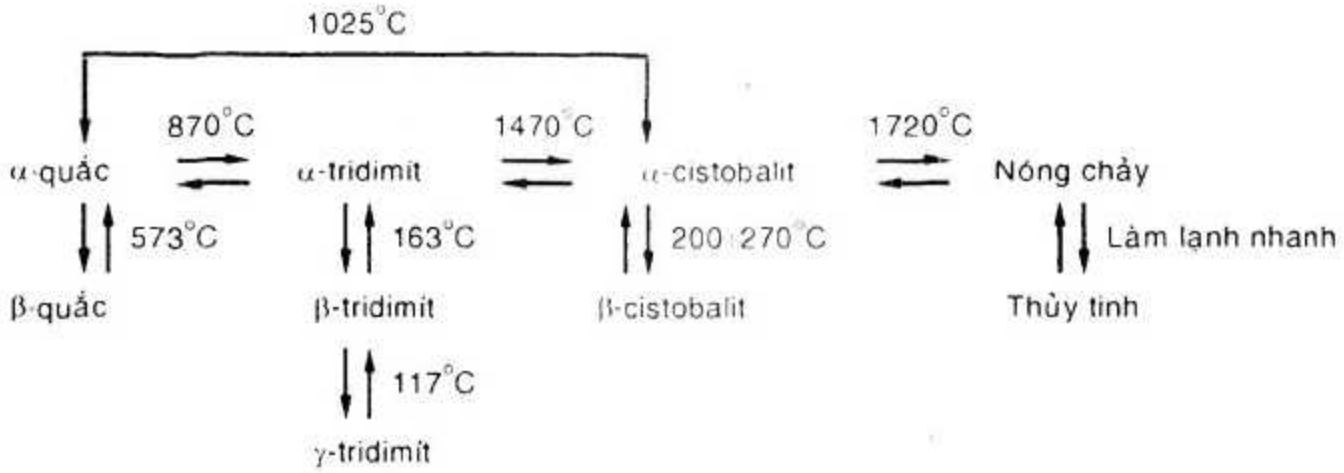
1.2 NHÓM NGUYÊN LIỆU CUNG CẤP SiO_2

1.2.1 Cát

1.2.1.1 Cát và các dạng biến đổi thù hình của SiO_2

Cát là nguyên liệu chính cung cấp SiO_2 (thường hàm lượng SiO_2 95 ÷ 99,5%). Ngoài cát, có thể dùng đá thạch anh, quắczit, flint... làm nguyên liệu cung cấp SiO_2. Cát có thể lẫn rất nhiều tạp chất, dễ thấy nhất là Fe_2O_3 làm cho cát bị nhuộm màu. Trong cát, SiO_2 ở dạng thù hình bền ở nhiệt độ thấp β-quắc.

SiO_2 có các dạng biến đổi thù hình cơ bản như sau:



Hình 1.9 *Các dạng biến đổi thù hình của SiO_2 và nhiệt độ xảy ra biến đổi. Với SiO_2, ký hiệu α - và β - không thống nhất trong các tài liệu, vì vậy, trong nhiều trường hợp, người ta dùng thuật ngữ "dạng SiO_2 bền ở nhiệt độ thấp", hoặc "SiO_2 bền ở nhiệt độ cao"*

Các dạng biến đổi:

α-quắc → α-triđimit → α-cristobalit → lỏng

xảy ra tương đối chậm do có sự biến đổi mạnh cấu trúc, liên kết và sự sắp xếp lại tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ biến đổi, cần năng lượng hoạt hóa cao. Đó là các dạng thù hình tương đối bền vững nhiệt động.

Các dạng biến đổi: α- → β- → γ- xảy ra tương đối nhanh hơn do không có sự biến đổi mạnh cấu trúc.

Nung nóng chậm ở 573°C: β-quắc → α-quắc, α-quắc có thể bền tới 1023°C nếu không có tạp chất, sau đó chuyển thành β-cristobalit.

Nếu hàm lượng tạp chất lớn tạo dung dịch rắn với SiO_2 (α-quắc) thì sẽ xảy ra quá trình:

$$\alpha\text{-}quắc \xrightarrow{873°C} \alpha\text{-}triđimit \xrightarrow{1470°C} \alpha\text{-}cristobalit$$

Khi làm nguội sự biến đổi rất khác nhau. Triđimit và cristobalit thường khó biến thành α-quắc, do quá trình α- → β- xảy ra thuận lợi hơn. Dạng thù hình ở nhiệt độ cao α- không bị quá lạnh.

Theo sơ đồ biến đổi trên H1.9, ta thấy α-quắc và α-cristobalit có khả năng trực tiếp chuyển hóa lẫn nhau, α-triđimit chỉ tồn tại khi có mặt tạp chất.

Khi biến đổi thù hình, thể tích riêng biến đổi khá lớn dẫn tới sự nứt vỡ sản phẩm. Khi nghiền cát, có thể lợi dụng đặc tính này. Trước khi nghiền, người ta đem nung và làm nguội cát thật nhanh. Do hạt cát bị biến đổi thể tích đột ngột tạo những vết nứt, làm quá trình nghiền trở nên dễ dàng hơn. Các thông số về biến đổi thể tích riêng khi biến đổi thù hình SiO_2 được chỉ ra trong bảng 1.3.

Bảng 1.3 *Biến đổi thể tích (%) khi biến đổi thù hình của* SiO_2

Các dạng biến đổi thù hình	Biến đổi thể tích (%) Theo Budnhicôp	Biến đổi thể tích (%) Theo Harders-Klenow
β-quắc → α-quắc	0,82	0,83 ÷ 1,3
α-quắc → α-triđimit	16,0	14,4
α-quắc → α-cristobalit	15,4	17,4
γ-triđmit → α-triđimit	0,4	0,5
β-cristobalit → α-cristobalit	2,8	2,0 ÷ 2,8

1.2.1.2 Ảnh hưởng của các chất khoáng hóa tới biến đổi thù hình của SiO_2

Những phụ gia với hàm lượng nhỏ nhưng có khả năng tăng cường quá trình tạo một khoáng nào đó được gọi là những chất khoáng hóa cho quá trình tạo khoáng đó.

Cơ chế quá trình khoáng hóa rất khác nhau. Thông thường, chất khoáng hóa có thể làm tăng tốc độ phản ứng, tạo dung dịch rắn làm bền khoáng cần thiết hoặc tạo pha giả bền trong sản phẩm cuối cùng.

Với quá trình phản ứng pha rắn thuần túy, chất khoáng hóa thường có tác dụng tới hệ số khuếch tán bề mặt hoặc khuếch tán thể tích; làm tăng các sai sót ô mạng tinh thể, tăng khả năng tạo dung dịch rắn... Với quá trình có mặt pha lỏng, chất khoáng hóa có tác dụng làm giảm nhiệt độ xuất hiện pha lỏng. Với quá trình kết tinh, chất khoáng hóa có ảnh hưởng tới sự tạo mầm kết tinh và tốc độ phát triển tinh thể. Khả năng biến đổi quắc thành các dạng triđimit và cristobalit rất chậm. Chất khoáng hóa cho quá trình này thường cô tác dụng tạo dung dịch rắn giữa SiO_2 và chất khoáng hóa dẫn tới sự biến đổi ô mạng tinh thể, tăng cường quá trình biến đổi thù hình.

Các chất khoáng hóa cho quá trình biến đổi α-quắc thành α-cristobalit là: NaF; BaF_2; MgF_2 (làm giảm đáng kể nhiệt độ chuyển hóa). Do chất khoáng hóa chỉ là một lượng rất nhỏ so với các chất phản ứng, nên tạo độ đồng nhất cao cho hỗn hợp nguyên liệu là rất cần thiết (chất khoáng hóa thường ở dạng bột có độ phân tán cao, dạng dung dịch hoặc dạng khí).

Tác dụng khoáng hóa của các floric kim loại cho quá trình biến đổi thù hình của SiO_2 được giải thích như sau: khi thủy hóa bởi hơi nước, các florit kim loại tạo axit floric có thể phá hủy mạng lưới cấu trúc tinh thể SiO_2, tạo SiF_4. Phản ứng được mô tả bởi phương trình:

$$2MgF_2 + SiO_2 = 2MgO + SiF_4$$

$$2CaF_2 + SiO_2 = CaO + SiF_4$$

SiF_4 bị thủy hóa tiếp bởi hơi nước tạo cristobalit hoạt hóa:

$$SiF_4 + 2H_2O = SiO_{2\,(Cristobalit)} + 4HF$$

Quắc khi có mặt NaF, KF và LiF ở nhiệt độ 1000 ÷ 1100°C đã biến đổi rất mạnh thành triđimit và cristobalit. Tác dụng mạnh nhất là Li^+, sau đó tới Na^+ và K^+. Như vậy, tác dụng khoáng hóa tăng theo sự giảm khả năng hòa tan của các kim loại kiềm. Theo cơ chế này, các ion kim loại kiềm có tác dụng khoáng hóa mạnh hơn các ion kim loại có hóa trị hai như: Ca^{2+}; Mg^{2+}; Ba^{2+} và Fe^{2+} do tạo hỗn hợp nóng chảy với sức căng bề mặt nhỏ.

Ngoài florit kim loại, nhiều hợp chất khác có khả năng tăng tốc độ biến đổi thù hình của quắc. Các ion như Na^+; K^+; Mg^{2+}; Sr^{2+}; Ba^{2+}; Fe^{2+} có khả năng làm quắc nhanh chóng tạo triđimit từ 900 ÷ 1000°C. $CaCO_3$ có khả năng biến đổi mạnh quắc thành cristobalit từ 700°C do có khả năng tạo mầm tinh thể cristobalit trên bề mặt hạt quắc. Đây là ứng dụng quan trọng trong kỹ thuật silicat, khi sản xuất VLCL dinas.

Các oxit của các ion có khả năng tạo phức chất (Al^{3+}, B^{3+}, P^{5+}) làm giảm khả năng biến đổi thù hình của quắc. Ví dụ: Al_2O_3 trong hỗn hợp nóng chảy silicat chủ yếu ở dạng $[AlO_4]^{5-}$ liên kết với tứ diện $[SiO_4]^{4-}$, nghĩa là tạo liên kết Si-O-Al, cản trở quá trình tạo α-triđimit. Để tăng tác dụng khoáng hóa, có thể dùng tổ hợp các chất khoáng hóa khác nhau, Ví dụ: CaF_2+NaF làm biến đổi α-quắc thành α-cristobalit từ 800°C (mạnh nhất trong khoảng 900 ÷1000°C) và cản trở quá trình tạo α-triđimit. Ở nhiệt độ từ 1000°C trở lên, lượng α-quắc và α-cristobalit giảm đáng kể, lượng α-triđimit tăng và tới 1300°C thì khoáng chủ yếu là α-triđimit.

1.2.2 Quắczit

Quắczit là một loại đá, mà thành phần có các tinh thể quắc hình tròn và axit silicic vô định hình đóng vai trò chất kết dính. Hàm lượng pha tinh thể và pha vô định hình trong quắczit rất khác nhau nhưng thành phần hóa học nói chung không khác nhau nhiều. Có thể tồn tại cả quắczit tinh thể và quắczit vô định hình.

Quắczit tinh thể phản quang tốt, óng ánh. Độ rắn theo thang Mohs bằng 7. Tùy thuộc hàm lượng tạp chất có màu khác nhau: xám đen, hồng hoặc tím. Quắczit vô định hình hầu như không phản quang, độ rắn 6 ÷ 7. Thường có màu vàng xám, mật độ 2,6 ÷ 2,65g/cm^3.

Quắczit đặc biệt có vai trò quan trọng trong sản xuất VLCL silic (hay dinas) do chứa SiO_2 dạng vô định hình, dễ chuyển hóa thành α-tridimit mà rất ít biến đổi thể tích. Yêu cầu cơ bản với quắczit dùng sản xuất dinas là chứa ít tạp chất.

1.3 TRÀNG THẠCH

1.3.1 Tràng thạch

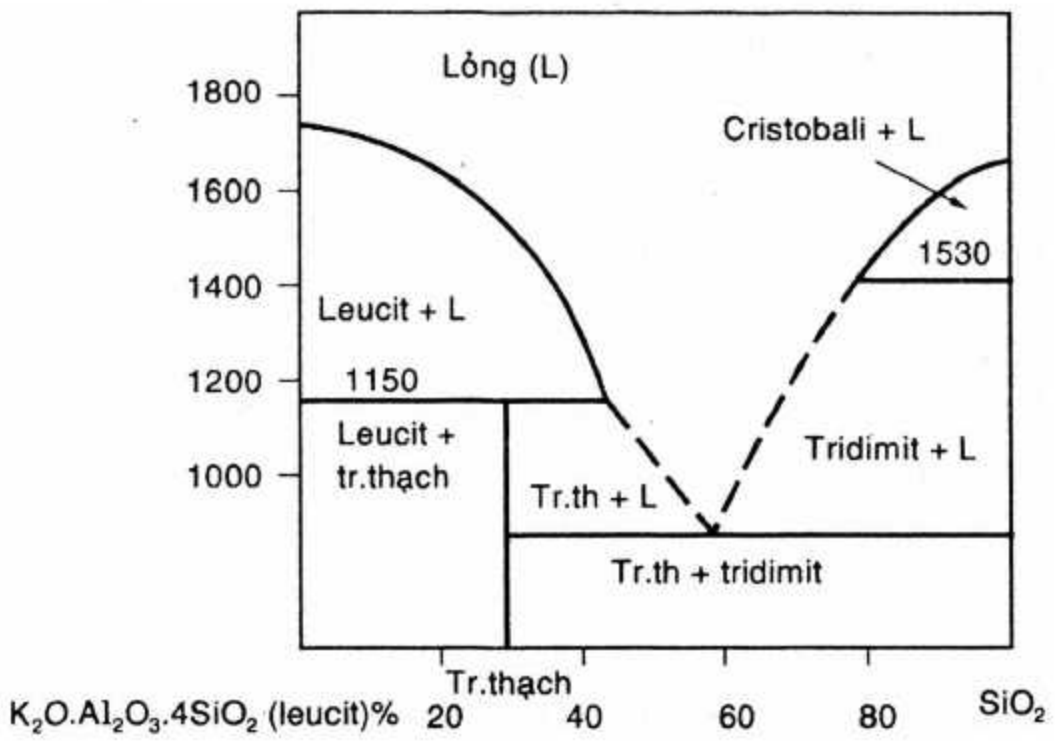
Tràng thạch là hợp chất của các alumo–silicat không chứa nước, trong thành phần còn có Na_2O (tràng thạch natri, hoặc albit), K_2O (tràng thạch kali, hoặc orthoclaz), và CaO (tràng thạch canxi, hoặc anortit).

Trong tràng thạch kali (orthoclaz) luôn lẫn tràng thạch natri (albit) và trong tràng thạch natri luôn lẫn tràng thạch canxi (anortit). Tràng thạch được xem là đá gốc sinh ra các khoáng của đất sét, cao lanh trong quá trình phong hóa:

$$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2 + 2H_2O + CO_2 = Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 + 4SiO_2 + K_2CO_3$$

$$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2 + 3H_2O + CO_2 = 2Al(OH)_3 + 6SiO_2 + K_2CO_3$$

Tràng thạch là nguyên liệu cung cấp đồng thời SiO_2, Al_2O_3 và các oxit Na_2O, CaO, K_2O. Trong công nghệ gốm sứ, tràng thạch được coi là vật liệu gầy, không có tính dẻo. Tràng thạch luôn đóng vai trò chất chảy trong mộc và men gốm sứ (là pha thủy tinh sau khi nung). Chính vì vậy, vấn đề biến đổi thù hình của tràng thạch ít được quan tâm.



Hình 1.10 *Biểu đồ trạng thái hệ Leucit-SiO_2*

Trên hình 1.10 là biểu đồ pha hệ Leucit-SiO_2 (tràng thạch kali nóng chảy bị phân hủy thành leucit và pha lỏng), ta thấy nhiệt độ nóng chảy hoàn toàn của tràng thạch là 1150°C. Hỗn hợp nóng chảy có độ nhớt rất cao. Tại 1400°C độ nhớt khoảng $10^7 dPa$. Do nóng chảy chậm, leucit tạo thành cũng rất chậm. Hỗn hợp nóng chảy do độ nhớt cao dễ chuyển thành thủy tinh khi làm nguội. Thực tế, pha lỏng bắt đầu xuất hiện ở 950°C và nhiệt độ chảy thành dòng của leucit là 1530°C. Trong khoảng nhiệt độ chảy khá rộng này, độ nhớt pha lỏng lớn, sản phẩm nung ít bị biến dạng. Nhờ có tràng thạch, khoảng nung sứ và bán sứ rộng, dễ nung hơn và tràng thạch kali là nguyên liệu không thể thiếu để sản xuất các sản phẩm sứ, bán sứ.

Công thức hóa và một số tính chất cơ bản của tràng thạch được đưa ra trong bảng 1.4.

Bảng 1.4 *Thành phần lý thuyết, mật độ và nhiệt độ nóng chảy của tràng thạch*

Loại tràng thạch	Thành phần (% trọng lượng)					Mật độ ($g.cm^{-3}$)	Nhiệt độ chảy
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O		
$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ (orthoclaz)	64,75	18,32	-	-	16,93	2,54	1150°C
$Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ (albit)	68,73	19,44	-	11,83	-	2,62	1118°C
$CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ (anortit)	43,79	36,65	20,16	-	-	2,75	1552°C

1.3.2 Pecmatit

Trong tự nhiên không có những mỏ tràng thạch nguyên chất, thường gặp pecmatit là loại đá lẫn SiO_2 dạng quắc (có thể tới 30%), tràng thạch kali và những tạp chất khác. Nói chung SiO_2 tự do lẫn trong tràng thạch là không mong muốn. Để làm giàu nguyên liệu, có thể dùng các phương pháp như lựa chọn thủ công, tuyển nổi, phân ly điện từ...

Pecmatit là nguyên liệu (chất chảy) cho xương và men trong sản xuất các sản phẩm gạch ốp lát, sứ hoặc bán sứ.

1.3.3 Granit

Granít là loại quặng đá phún xuất với thành phần khoáng biến đổi trong giới hạn rộng:

- Quắc: 20 ÷ 40%
- Ortoklaz: 40 ÷ 60%
- Mica: 5 ÷ 20%

Tùy thuộc bản chất và hàm lượng tạp chất gây màu, granit có thể có màu rất phong phú từ đen, xám, vàng, đỏ. Có độ bền cơ tương đối cao (bền nén 45÷300*MPa*). Thường dùng ở dạng tự nhiên, mài bóng làm gạch ốp tường, trong các công trình kiến trúc, mỹ thuật... Trong công nghệ silicat, granit được dùng làm nguyên liệu sản xuất gạch gốm.

1.4 HOẠT THẠCH

1.4.1 Hoạt thạch

Hoạt thạch là các silicat-magiê ngậm nước có cấu trúc lớp. Quan trọng nhất là hoạt thạch magiê có cấu trúc lớp ngậm nước tương tự các khoáng đất sét, do đó có tính dẻo. Công thức hóa của hoạt thạch $Mg_3(Si_2O_5)_2.(OH)_2$ hoặc $3MgO.4SiO_2.H_2O$. Cấu trúc của hoạt thạch không cho phép các nguyên tố khác lẫn vào trong cấu trúc. Mật độ hoạt thạch $2,6 \div 2,8 g.cm^{-3}$.

Thành phần hóa của hoạt thạch có thể xem trong bảng 1.5.

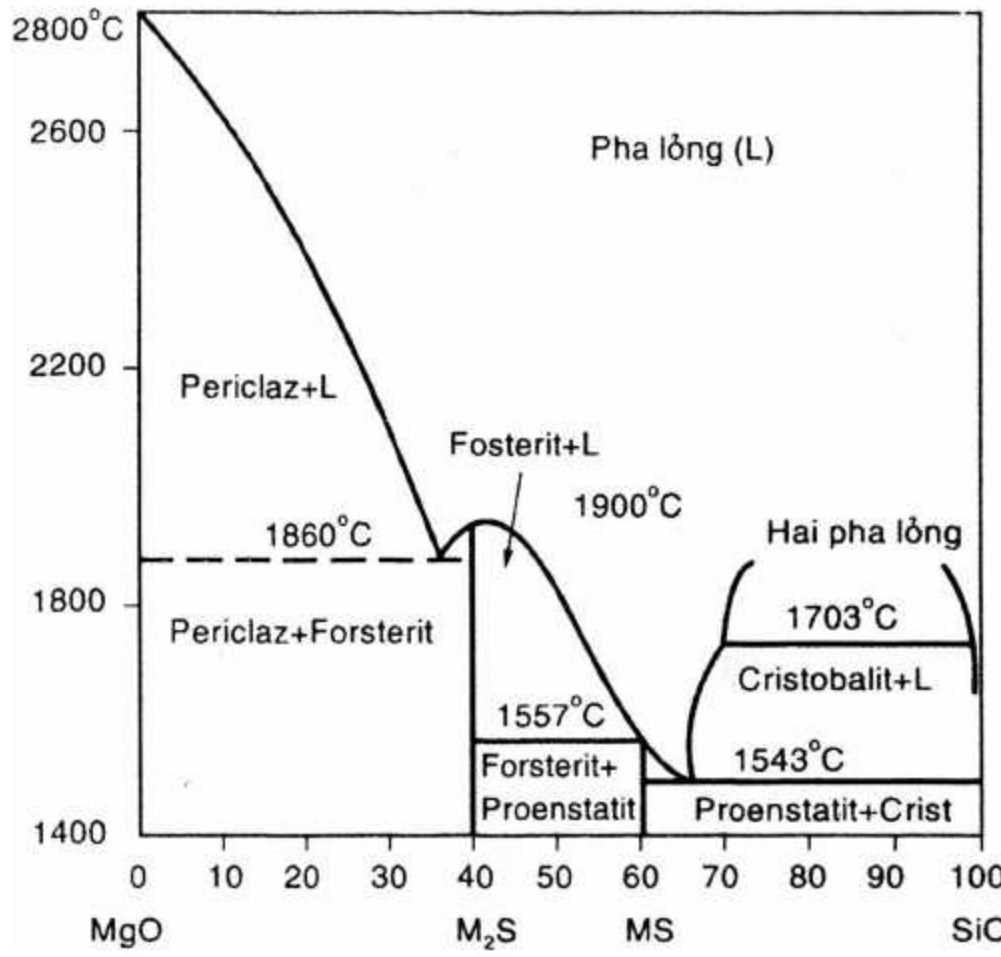
Bảng 1.5 *Thành phần hóa của hoạt thạch (% trọng lượng)*

Oxit	Theo lý thuyết	Trong thực tế
SiO_2	63,5	55 ÷ 63
Al_2O_3	–	0,5 ÷ 5
Fe_2O_3	–	0,5 ÷ 5
MgO	31,8	27 ÷ 33
Na_2O+K_2O	–	0,2 ÷ 0,8
MKN	4,7	4,5 ÷ 7

Khi nung, hoạt thạch mất nước ở 700 ÷ 900°C, ở nhiệt độ cao hơn có sự phân tách SiO_2 tạo meta silicat $MgO.SiO_2$:

$$3MgO.4SiO_2.H_2O \xrightarrow{700 \div 900^oC} 3(MgO.SiO_2) + SiO_2 + H_2O$$

Biểu đồ pha hệ $MgO\text{-}SiO_2$ trong hình 1.11.



Hình 1.11 *Biểu đồ pha hệ $MgO\text{-}SiO_2$*

Điểm xuất hiện pha lỏng đầu tiên ứng với nhiệt độ eutecti là 1543°C. Dưới 1543°C pha cân bằng là mêtasilicat, cristobalit. Ba dạng thù hình của $MgSiO_3$ là: enstatit; protoenstatit; klinoenstatit.

Ba dạng thù hình này có cấu trúc tương tự nhau. Sự bền vững nhiệt động của các dạng thù hình còn chưa rõ ràng.

Khi nung hoạt thạch từ 900 ÷ 1100°C trở lên có sự tạo thành protoenstatit; từ 1200 ÷ 1400°C trở lên sẽ là klinoenstatit. Còn enstatit chỉ tồn tại khi có mặt chất khoáng hóa, ví dụ như LiF.

Bảng 1.6 *Tính chất các dạng thù hình của $MgO.SiO_2$*

Dạng thù hình	Hệ tinh thể	Mật độ ($g.cm^{-3}$)	$\alpha.10^7$ (300 ÷ 700°C)
Enstatit	Thoi	3,21	120
Protoenstatit	Thoi	3,10	98
Klinoenstatit	Một phương	3,19	135

Hoạt thạch là nguyên liệu quan trọng để sản xuất gốm điện, dùng làm nguyên liệu trong các loại men. Bột hoạt thạch mịn cũng được dùng như những chất làm trơn, mịn trong mỹ phẩm, bột trét tường trang trí...

1.4.2 Amiăng

Một nhóm silicat magiê có ý nghĩa kỹ thuật lớn. Tên gọi amiăng chỉ dùng với các khoáng dạng sợi. Có hai nhóm amiăng là serpentin và amfibol.

Serpentin (amiăng trắng) là tên chung gọi các khoáng có cùng công thức hóa $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ như krizotin, krizotin–amiăng, antigorit, trong thành phần còn các tạp chất Fe_2O_3, MnO và NiO.

Amfibol có những loại sau:

Actinolite : $Ca_2\,(Mg,Fe)_5Si_8\,O_{22}$

Amosite : $H_{10}Mg_5Fe^{2+}_{18}Fe^{3+}_2Al_2Si_{25}O_{84}$

Antofilite : $(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$

Crocidolite : $3H_2O_2Na_2O_6\,(Fe,Mg)O_2Fe_2O_3 17SiO_2$

Termolite : $Ca_2Mg_5.Si_8O_{22}(OH)_2$

Tên gọi amiăng chỉ dùng với các khoáng có dạng sợi và các sợi có độ bền cơ nhất định, đủ để ứng dụng trong công nghệ.

Khả năng tạo vật liệu dạng sợi của amiăng do trong cấu trúc khoáng có các tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ tạo xích dài song song với nhau. Với cấu trúc tự nhiên dạng sợi, amiăng khắc phục được khuyết điểm lớn nhất của vật liệu gốm là độ bền uốn thấp. Hơn nữa, do có đặc tính rất ưu việt như bền hóa, cách nhiệt, cách điện tốt và rất rẻ nên amiăng có ứng dụng to lớn trong công nghiệp, đặc biệt việc sản xuất vật liệu xây dựng (tường cách âm, cách nhiệt, tấm lợp fibro xi măng), khuôn đúc...

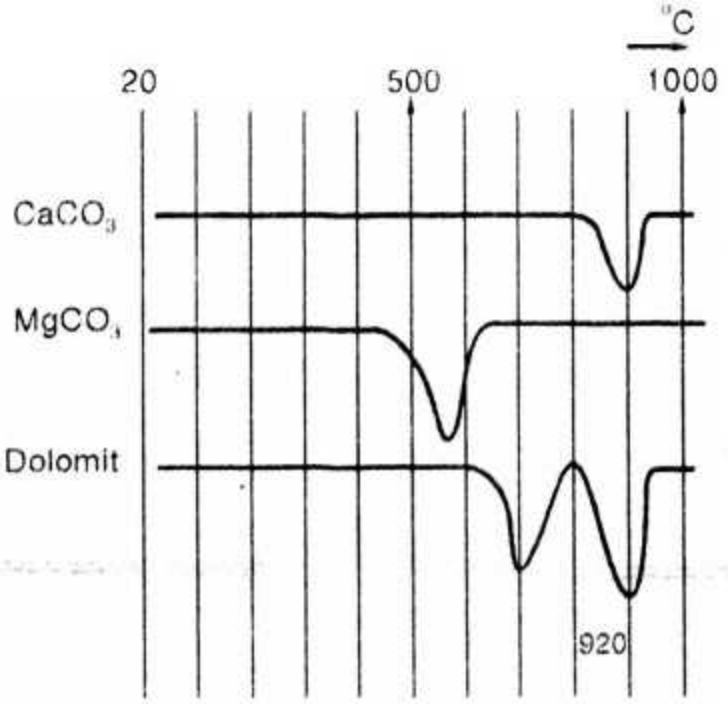
Sợi amiăng do có cấu trúc sợi rất ngắn ($1 \div 2\mu m$) và dễ phát tán, bay thành bụi lơ lửng trong không khí. Từ lâu (1906), người ta đã phát hiện những liên quan trực tiếp bệnh nám phổi và ung thư phổi... với sợi amiăng. Những năm gần đây, một số nước, trong đó có Việt Nam, đã hạn chế và cấm không sản xuất và sử dụng các sản phẩm có amiăng.

Tuy nhiên, vẫn tồn tại những quan điểm cho rằng, chỉ những amiăng thuộc nhóm amfibol phải cấm triệt để, còn amiăng nhóm serpentin ít khả năng gây bệnh, có thể sử dụng ở mức độ giới hạn.

1.5 NGUYÊN LIỆU CUNG CẤP CaO

1.5.1 Đá vôi

Đá vôi có công thức hóa học $CaCO_3$, là loại đá rất phổ biến trong tự nhiên ($CaCO_3$ kỹ thuật có tên thương mại là bột nhẹ). Đá vôi là nguyên liệu chủ yếu cung cấp CaO cho công nghệ sản xuất chất kết dính vôi, xi măng Poóclăng và công nghệ thủy tinh. Trong công nghệ gốm sứ, CaO là thành phần quan trọng của một số xương gốm và men.



Hình 1.12 *Đường cong DTA của $CaCO_3$, $MgCO_3$ và dolomit*

$CaCO_3$ có ba dạng thù hình là:

1- Canxit, có cấu trúc tinh thể lục giác, mật độ $2,6 \div 2,7 g.cm^{-3}$.

2- Aragonhit, với cấu trúc tinh thể dạng thoi, mật độ: $2,95 g.cm^{-3}$, cũng có độ tinh khiết cao, chuyển thành canxit từ 1000°C trở lên.

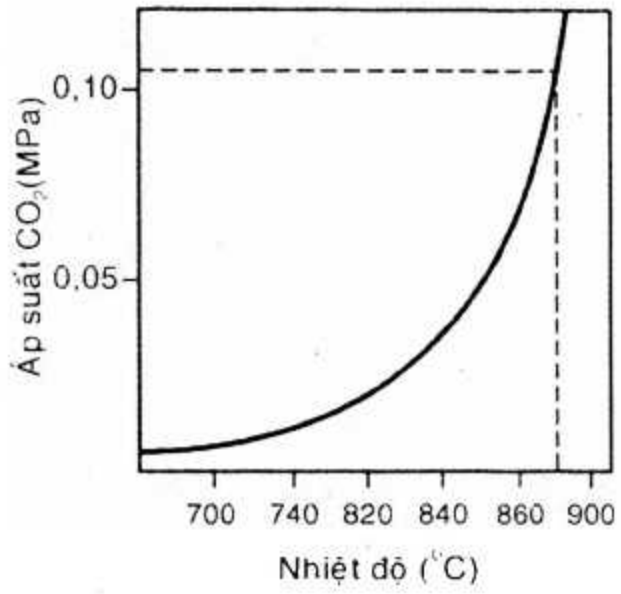
3- Vaterit có cấu trúc lục giác, dễ phân hủy thành vôi khi nung nóng.

Tạp chất lẫn trong đá vôi thường là: Al_2O_3, SiO_2, FeO, Fe_2O_3 làm cho đá có màu. *Đá phấn* cũng là đá vôi, trong thành phần có nhiều hạt $CaCO_3$ vô định hình và do ít tạp chất nên có màu trắng.

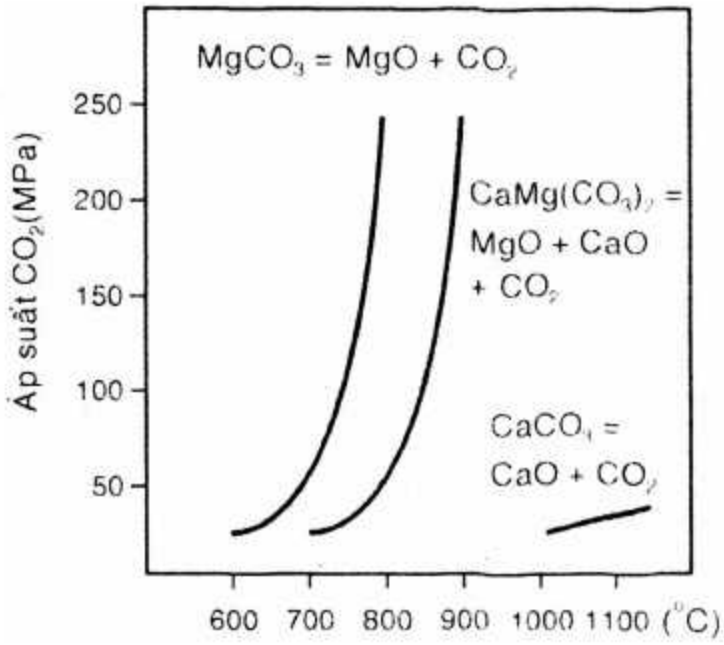
Đá vôi dùng trong công nghệ thường ở dạng nguyên liệu tự nhiên, không làm giàu. Đôi khi người ta dùng các nguyên liệu tự nhiên như vỏ sò, vỏ ốc tích tụ lâu ngày hoặc đá san hô làm nguyên liệu cung cấp $CaCO_3$.

1.5.2 Đá hoa cương

Đá hoa cương là đá vôi nguyên chất (99 ÷ 99,5% $CaCO_3$), với cấu trúc tinh thể $CaCO_3$ nhỏ, mịn, khá bền vững. Độ cứng: 3 ÷ 4; mật độ: 2,7 ÷ 2,9g/cm^3; độ bền nén: 1000 ÷ 3000kG/cm^2. Tùy tạp chất, có màu sắc khác nhau rất đẹp. Do đó, đá hoa cương có thể trực tiếp dùng làm vật liệu xây dựng.



Hình 1.13 *Áp suất cân bằng của CO_2 khi phân hủy $CaCO_3$*



Hình 1.14 *Áp suất phân hủy $MgCO_3$, $CaCO_3$ và dolomit*

1.5.3 Dolomit

Dolomit $Ca.Mg(CO_3)_2$ hoặc $CaCO_3.MgCO_3$ là dung dịch rắn của cacbonat canxi và magiê, trong đó các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} thế lẫn nhau trong cấu trúc.

Dolomit dùng làm VLCL trong công nghệ luyện kim, do có nhiệt độ nóng chảy cao. Cũng có thể làm nguyên liệu cung cấp đồng thời CaO và MgO. Khi dùng dolomit, sự thủy hóa chậm của CaO và MgO tự do trong sản phẩm luôn là vấn đề cần quan tâm giải quyết.

Ở nhiệt độ cao, khoảng 870°C, xảy ra phản ứng phân hủy $CaCO_3$ thành CaO và CO_2, nhiệt phản ứng: $\Delta H_{25} = 178{,}4 kJ\ mol^{-1}$, nhiệt phản ứng ít phụ thuộc vào nhiệt độ, mà chủ yếu phụ thuộc áp suất hơi riêng phần của khí CO_2 theo phương trình:

$$\Delta H = \frac{RT_1.T_2}{T_2 - T_1}.2{,}303 \log \frac{(P_{CO_2})_2}{(P_{CO_2})_1}$$

$MgCO_3$ phân hủy ở nhiệt độ thấp hơn, khoảng 400 ÷ 480°C với áp suất thường và $\Delta H_{25} = 121 kJ.mol^{-1}$. $MgCO_3$ trong dolomit phân hủy ở nhiệt độ cao hơn một chút. Sự phân hủy của dolomit nằm giữa khoảng nhiệt độ này (400 ÷ 950°C).

1.6 THẠCH CAO

Trong tự nhiên ở dạng đá thạch cao: $CaSO_4.2H_2O$, hoặc là sản phẩm phụ của công nghệ khác như công nghệ sản xuất muối biển; công nghệ sản xuất axit photphoric... Dạng tinh thể tấm; màu trắng. Do lẫn các tạp chất SiO_2, Fe_2O_3, MgO, CaO thạch cao có màu xám tối.

Thạch cao là nguyên liệu dùng làm khuôn thạch cao trong công nghệ gốm sứ; y học, phụ gia điều chỉnh tốc độ đóng rắn cho xi măng Poóclăng. Các chất kết dính thạch cao còn dùng trong xây dựng; các chi tiết kết cấu phức tạp, tượng trong kiến trúc, mỹ thuật.

1.6.1 Sự tách nước của thạch cao

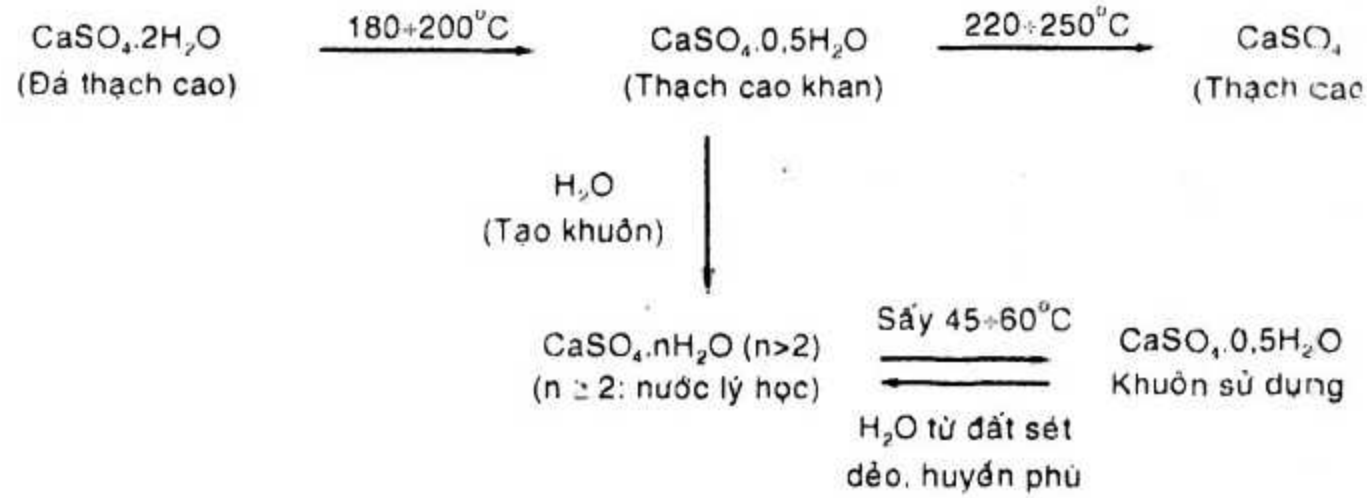
Thông thường, có hai mức tách nước có ý nghĩa kỹ thuật:

Mức đầu tiên: là thạch cao khan ngậm nửa phân tử nước $CaSO_4.0,5H_2O$ (hemihydrat dạng α- hoặc β-). Thạch cao khan có khả năng thủy hóa thuận nghịch, đồng thời đóng rắn nhanh tạo vật liệu xốp có khả năng giữ nước bởi lực mao quản. Lợi dụng tính chất này, có thể dùng thạch cao làm khuôn. Theo lý thuyết, nhiệt cần cho quá trình tách nước là $580kJ$ cho $1kg$ thạch cao.

Mức thứ hai: là thạch cao không ngậm nước $CaSO_4$ (còn gọi là thạch cao "chết", dạng tinh thể α- hoặc β-anhydryt III), màu hơi vàng, đóng rắn rất chậm hoặc hầu như không đóng rắn, không dùng làm khuôn.

Thạch cao đóng rắn chậm (chủ yếu là tinh thể anhydrit II) được sản xuất bằng cách nung đá thạch cao ở nhiệt độ cao 800 ÷ 1000°C, sau đó nghiền mịn.

Chu trình sử dụng thạch cao làm khuôn theo dãy biến đổi đơn giản như sau:



Trong thực tế, khi làm khuôn thạch cao đổ rót người ta cũng chỉ quan tâm dãy biến đổi đơn giản như trên.

Cho tới nay, ở Việt Nam việc sản xuất thạch cao khan $CaSO_4.0,5H_2O$ vẫn theo phương pháp gián đoạn cổ điển. Bột đá thạch cao hoặc thạch cao cần tái sinh được nung nóng trong các dụng cụ đơn giản như nồi hoặc chảo (trong ngôn ngữ thông thường gọi là "rang" thạch cao). Nhiệt độ "rang" 130 ÷ 150°C (không quá 170°C). Ở nhiệt độ cao, thạch cao bị phân hủy, nước bốc hơi tạo hiện tượng sôi. Dùng tấm gương nhúng vào khối thạch cao, rút gương ra không bị mờ có thể kết thúc quá trình "rang".

Thạch cao khan cũng có thể "rang" trong các lò quay (10 ÷ 20*m* chiều dài). Chất lượng thạch cao (độ bền cơ) trong các lò quay không cao, do dễ tạo β-hemihydrat, mặc dù cho năng suất rất cao. Điều này có thể giải thích do áp suất phân hủy đóng vai trò quan trọng trong việc tạo α-hemihydrat, là dạng thù hình có độ bền cơ cao hơn.

1.6.2 Biến đổi thù hình và cường độ thạch cao

Thạch cao có nhiều dạng thù hình và quá trình phân hủy vì nhiệt của thạch cao rất phức tạp. Thạch cao có chất lượng cao nhất là loại có nhiều α-hemihydrat, nhưng chi phí sản xuất cao. Loại này được khử nước trong bình áp suất (*autoclav*) ở 134°C. Trong điều kiện như vậy, các tinh thể α-hemidrat dạng hình kim phát triển rất tốt. Thạch cao với chất lượng cao cũng có thể thu được khi tách nước trong dung dịch muối, ví dụ như $CaCl_2$. Trong trường hợp này, sự phân hủy nước xảy ra ở nhiệt độ nhỏ hơn 100°C. Dạng tinh thể β-hemihydrat không có hình dạng nhất định, có kích thước ngắn, khoảng 1μm là loại ít được mong đợi hơn. Trong thực tế, sự chuyển hóa giữa α- và β- qua một loạt các dạng trung gian rất khó phân biệt.

Dưới áp suất hơi nước thấp (khử nước trong môi trường "khô"), các tinh thể hemihydrat quan sát trên kính hiển vi thường nhỏ, vụn, được coi là dạng β-.

Trong điều kiện áp suất hơi nước bão hòa (khoảng 0,1*MPa*), thạch cao mất nước, xuất hiện những tinh thể. Thạch cao kết tinh từ α- đóng rắn chậm, nhưng cho cường độ cao hơn nhiều dạng β-. Sản phẩm thạch cao đóng rắn từ α - hemihydrat có thể đạt độ bền nén rất cao (200÷450kG/cm^2).

Các dạng thù hình của thạch cao cho trong bảng 1.7.

Bảng 1.7 *Các dạng $CaSO_4.xH_2O$ và tính chất*

Tên gọi	Công thức	Lượng H_2O (%)	Nhiệt độ biến đổi (*) (°C)	Dạng tinh thể	Mật độ ($g.cm^{-3}$)	Miền bền nhiệt động
Thạch cao	$CaSO_4.2H_2O$	21 (20,92)	95÷130 (107÷115)	Một phương	2,32	Tới 40°C
Hemihydrat α - và β-	$CaSO_4.0,5H_2O$	6,2÷8 (6,21)	150÷230 (110÷200)	Giả lục giác	2,76 (α) 2,63 (β)	Giả bền
Anhydrit III α- và β-(tan)	γ- $CaSO_4$	0,02÷0,05(α) 0,60÷0,90(β)	400÷750 (~250)	Giả lục giác	2,59 (α) 2,48 (β)	Giả bền
Anhydrit II (không tan)	β- $CaSO_4$	–	> 800	Thoi	2,98	40÷118°C
Anhydrit I	α- $CaSO_4$	–	1450 (chảy)	–	–	> 1180°C

(*) Nhiệt độ biến đổi trong ngoặc từ số liệu ở nguồn tài liệu khác nhau.

Hemihydrat α và β và anhydrit III α- và β- không khác nhau nhiều về cấu trúc, nhưng khác nhau về hình thái.

Quá trình đóng rắn của thạch cao có thể phân thành hai giai đoạn chính:

- Hòa tan hemihydrat ($CaSO_4.0,5H_2O$) trong nước
- Kết tinh và phát triển tinh thể dihydrat ($CaSO_4.2H_2O$).

Liên kết giữa các tinh thể $CaSO_4.2H_2O$ quyết định độ bền của sản phẩm. Tỷ lệ nước/thạch cao có ảnh hưởng lớn tới độ bền cơ sản phẩm. Lượng nước càng tăng, độ bền cơ càng giảm do tạo nhiều lỗ xốp. Lượng nước quá ít, không đủ điều kiện phát triển các tinh thể thạch cao. Thông thường, tỷ lệ nước/thạch cao = 0,45 ÷ 0,60.

Để làm chậm tốc độ quá trình đóng rắn thạch cao, người ta dùng các chất hoạt tính bề mặt, các chất làm chậm quá trình tạo

mầm hoặc phát triển tinh thể như: keo da trâu, thủy tinh nước, CaO, $FeSO_4$; các muối: R_2SO_4; R_2BO_3; R_3PO_4 (R:Na,K)... Các muối NaCl, Na_2SO_4 làm tăng quá trình đóng rắn thạch cao.

Thạch cao (hemi- hydrát) còn được dùng làm chất kết dính (xi măng trắng) trên cơ sở phản ứng với gel SiO_2 như sau:

$$mCaSO_4.0,5H_2O + nSiO_2 + pH_2O = mCaSO_4.nSiO_2.(p + 0,5)H_2O$$

Hoặc SiO_2 hoạt hóa ở dạng keo từ phản ứng thủy tinh nước (Na_2SiO_3) với axit HNO_3:

$$Na_2SiO_3 + 2HNO_3 = 2NaNO_3 + H_2SiO_3 = 2NaNO_3 + SiO_2 + H_2O$$

Muối kép tạo thành khi thủy hóa tách ra khỏi dung dịch quá bão hòa ở dạng khối SiO_2 tinh thể bền vững và đồng nhất. So với thạch cao thường, XM trên tan chậm hơn. Trong điều kiện tiêu chuẩn, sau 28 ngày đêm, XM có thể có cường độ cơ bền nén $225kG/cm^2$ và bền uốn $32,8kG/cm^2$.

1.7 NGUYÊN LIỆU CUNG CẤP OXIT NHÔM (Al_2O_3)

Oxit nhôm tồn tại trong tự nhiên ở dạng khoáng corund (α-Al_2O_3). Trong công nghệ thường sử dụng nguyên liệu dạng oxit hoặc hydroxit, sản xuất bằng các phương pháp hóa học. Nguyên liệu tự nhiên để sản xuất oxit nhôm và hydroxit nhôm là quặng boxit.

Boxit là hỗn hợp các hydroxit nhôm và các tạp chất như: SiO_2, TiO_2 và Fe_2O_3. Boxit cũng luôn là thành phần lẫn trong đất sét. Từ boxit sản xuất hydroxit nhôm theo phương pháp Bayer. Nung cho hydroxit nhôm phân hủy để thu oxit nhôm. Oxit nhôm điều chế theo phương pháp này còn lẫn các tạp chất như Na_2O (0,3÷0,5%), SiO_2 (≈ 0,1%) và các hydroxit chưa phản ứng hết.

Khi cần điều chỉnh thành phần Al_2O_3 trong phối liệu, có thể dùng nguyên liệu ở dạng hydroxit. Hydroxit nhôm $Al(OH)_3$, ngoài dạng gel, còn ở các dạng tinh thể như sau:

Hydragillit (gibbsit); γ-$Al(OH)_3$; dạng tinh thể một phương

Bayerit; α-$Al(OH)_3$; lục giác

Boehmit; γ-AlO(OH); thoi

Diaspor; α-AlO(OH); thoi.

Ngoài bayerit, tất cả những dạng còn lại là các nguyên liệu có trong tự nhiên. Các hydroxit nhôm phân hủy vì nhiệt tạo oxit nhôm theo sơ đồ:

$$\text{Hydrargilit} \xrightarrow{150 \div 300^{\circ}C} \text{Boehmit} \xrightarrow{250 \div 450^{\circ}C}$$

$$\chi\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{400 \div 950^{\circ}C} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{950 \div 1050^{\circ}C}$$

$$\delta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1050 \div 1150^{\circ}C} \theta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1150 \div 1200^{\circ}C} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

$$\text{Bayerit} \xrightarrow{150 \div 250^{\circ}C} \text{Boehmit} \xrightarrow{200 \div 150^{\circ}C}$$

$$\eta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{950 \div 1050^{\circ}C} \theta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1200 \div 1250^{\circ}C} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

$$\text{Boehmit} \xrightarrow{350 \div 450^{\circ}C} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{800 \div 1200^{\circ}C}$$

$$\delta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1050 \div 1150^{\circ}C} \theta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1100 \div 1200^{\circ}C} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

$$\text{Diaspor} \xrightarrow{350 \div 500^{\circ}C} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

B. NHÓM NGUYÊN LIỆU KỸ THUẬT

1.8 OXIT NHÔM (Al_2O_3) VÀ HYDROXYT $Al(OH)_3$ NHÔM KỸ THUẬT

Al_2O_3: sản phẩm công nghiệp thường là dạng γ-Al_2O_3. Ở nhiệt độ cao $1100 \div 1200^{\circ}C$: γ-Al_2O_3 chuyển thành α-Al_2O_3. α-Al_2O_3 hình thành ở $1200^{\circ}C$ có dạng bột xốp. Ở nhiệt độ cao hơn ($> 1450^{\circ}C$) sẽ xảy ra quá trình kết khối. Các sản phẩm kết khối từ corund, vì vậy phải nung ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ tạo thành α-Al_2O_3 rất nhiều (thường $1450 \div 1600^{\circ}C$).

Quan điểm về sự tồn tại của các dạng thù hình còn chưa rõ ràng. Đóng vai trò quan trọng nhất là α-, β- và γ-Al_2O_3. Trong tự nhiên α-Al_2O_3 tồn tại không nhiều ở dạng corund. Ở dạng đơn tinh thể trong tự nhiên, corund là các dạng đá quý với tên thương mại là đá rubi (hồng ngọc) và safir (lam ngọc), với màu sắc rất đẹp do tạp chất sắt, crôm và titan tạo nên.

Corund rất ổn định, cho tới nhiệt độ nóng chảy ($2054 \pm 6^{\circ}C$), không bị biến đổi thù hình, những biến đổi thể tích không xảy ra và nhờ đó, quá trình nung luyện thuận lợi hơn rất nhiều. Đặc tính của các dạng biến đổi thù hình của oxit nhôm như sau:

Bảng 1.8 Đặc tính biến đổi của oxit nhôm

Dạng biến đổi thù hình	Hệ tinh thể	Khối lượng riêng ($g.cm^{-3}$)	Đặc tính biến đổi vì nhiệt
α- Al_2O_3	Sáu phương	3,99	Nóng chảy ở 2050°C
β- Al_2O_3	Sáu phương	3,3 ÷ 3,4	Chuyển thành α- Al_2O_3 ở 1600°C
γ- Al_2O_3	Lập phương	3,5 ÷ 3,6	Chuyển thành α- Al_2O_3 ở 1200°C

1.9 OXIT TITAN (TiO_2)

Titan có thể tạo nhiều hợp chất với oxy. Trong số đó, có ý nghĩa nhất với kỹ thuật là TiO_2. Trong tự nhiên TiO_2 tồn tại dưới dạng khoáng rutil, brookit và anatas.

Trong công nghiệp, TiO_2 được sản xuất từ quặng ilmenit ($FeTiO_3$). Ilmenit được hòa tan trong axit sunfuric, và từ dung dịch tạo hydroxit đem nung sẽ thu được TiO_2. Hầu hết TiO_2 thương mại được dùng làm bột màu (*pigment*) trắng. Trong công nghệ silicat, oxit titan được dùng làm các loại men tráng kim loại và gốm sứ, trong thành phần một số thủy tinh đặc biệt, chất tạo mầm kết tinh cho gốm thủy tinh và là nguyên liệu để làm gốm titan (*cermet*) hoặc bột màu. Để làm bột màu, nguyên liệu phải có kích thước hạt rất mịn và cấu trúc tinh thể thích hợp.

TiO_2 có bốn dạng thù hình:

1- Anatas bốn phương (mật độ 3,84$g.cm^{-3}$)

2- Brookit thoi (4,065$g.cm^{-3}$)

3- Rutil bốn phương (4,235$g.cm^{-3}$)

4- Rutil dạng thoi ở áp suất cao có mật độ 4,35$g.cm^{-3}$.

Ở điều kiện thường, không có chất khoáng hóa làm bền, oxit titan ở dạng rutil. Anatas và brookit ở nhiệt độ thường ở dạng giả bền và chỉ tồn tại với lượng tạp chất nhất định. Dãy biến đổi như sau:

$$Anatas \xrightarrow{800°C} Brookit \xrightarrow{1040°C} Rutil$$

Nhiệt độ nóng chảy của TiO_2 trong không khí là 1843 ± 15°C (hợp chất không tỷ lượng $TiO_{1,98}$), trong môi trường oxy khoảng 1900°C. Khi nung nóng rutil trong không khí có thể xảy ra phản ứng khử do tạo lỗ trống anion; do đó tạo màu sẫm và có tính bán dẫn loại *n* từ trên 1500°C. Gốm rutil là sản phẩm TiO_2 (80 ÷ 100%), nung kết khối ở nhiệt độ 1100 ÷ 1400°C, dùng làm tụ điện trong công nghệ điện và điện tử. Gốm rutil không bền nhiệt do hệ số dãn nở nhiệt cao.

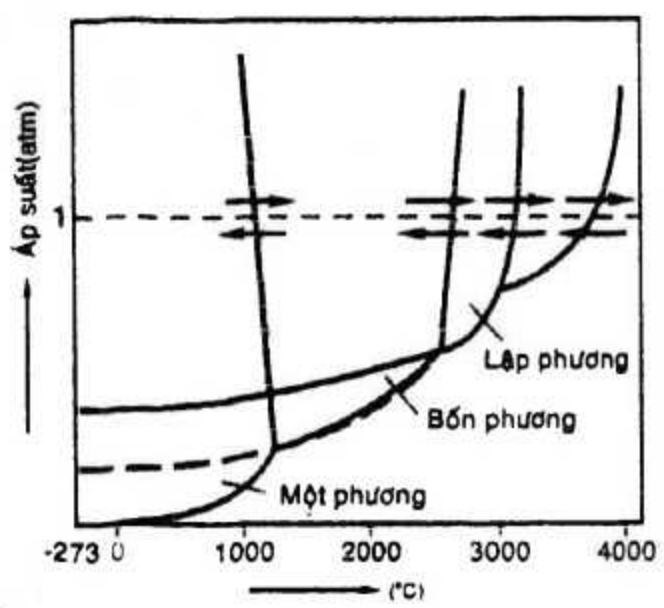
1.10 OXIT ZIRCON (ZrO_2)

Oxit zircon (ZrO_2) tồn tại trong tự nhiên ở dạng khoáng baddeleid. Trong công nghiệp sản xuất từ silicat zircon ($ZrSiO_4$), hoặc ilmenit bằng phương pháp hóa học. Hàm lượng oxit zircon thương mại có ZrO_2 từ 75 ÷ 99%. Tạp chất HfO_2 lẫn với ZrO_2 trong mọi khoáng.

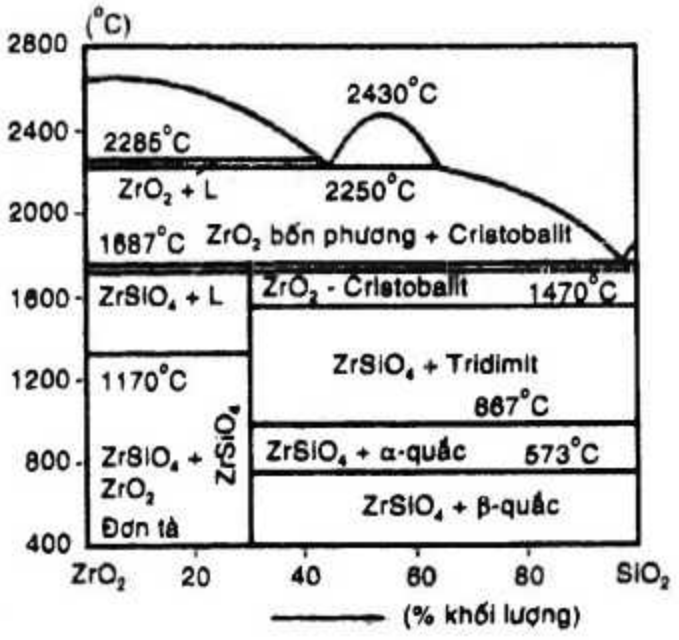
Ở nhiệt độ và áp suất thường, dạng bền vững của ZrO_2 là dạng một nghiêng (*badeleit*), tới khoảng 1100 ÷ 1200°C biến thành dạng bốn phương. Nhiệt độ biến đổi tùy thuộc vào chế độ nhiệt, khi nung nóng 1170°C, còn khi làm nguội sẽ là 1040°C với sự biến đổi thể tích lớn (9%) dễ gây nứt vỡ sản phẩm. Vì vậy trong công nghệ thường chỉ dùng dạng ZrO_2 bền.

Dạng bốn phương bền ở nhiệt độ cao, nhưng trong khoảng nhiệt độ 0 ÷ 500°C ở dạng giả bền. Trong khoảng 700 ÷ 800°C không trở lại dạng bền một nghiêng. ZrO_2 dạng lập phương không tồn tại ở nhiệt độ thường khi làm quá lạnh. Để dạng lập phương bền ở nhiệt độ thường, phải có chất ổn định khoáng là SiO_2. Trên biểu đồ pha hệ ZrO_2-SiO_2 chỉ có một hợp chất bền duy nhất là $ZrSiO_4$, tức khoáng zircon. Đây là khoáng rất bền nhiệt, bền hóa.

Các dạng thù hình và biểu đồ pha hệ ZrO_2-SiO_2 trên H.1.15 và H.1.16.



Hình 1.15
Biểu đồ pha ZrO_2



Hình 1.16
Biểu đồ pha hệ SiO_2- ZrO_2

ZrO_2 nguyên chất dạng lập phương bền tới nhiệt độ rất cao (2300 ÷ 2370°C). Do mất oxy làm ZrO_2 trở thành hợp chất không

tỷ lượng. Dạng lập phương ở nhiệt độ thấp (pha giả bền) xuất hiện do phân hủy hydroxit zircon, oxy hóa zircon kim loại ở 270°C hoặc làm bền bằng các oxit: MgO, CaO, MnO, La_2O_3, Nd_2O_3, Y_2O_3, Sc_2O_3, Th_2O_3, TiO_2, UO_2, CeO_2. Các chất này tạo dung dịch rắn, ở nhiệt độ rất cao phân hủy trở lại. Trong công nghệ silicat, để làm bền ZrO_2, ngoài SiO_2 người ta còn dùng CaO (5 ÷ 7%) MgO (tới 10%) và Y_2O_3.

Bột oxit zircon mịn làm bột mài, men kim loại, chất tạo đục trong men gốm sứ, là thành phần của các thủy tinh bền hóa. Dạng kết khối dùng làm bi nghiền, VLCL cao cấp (hàm lượng ZrO_2 có thể: 20, 33, 42, 45%, ngoài ra là SiO_2 và Al_2O_3)... Trong các tài liệu, có thể gặp công thức: Zr_2O_3; ZrO; Zr_2O... Thực ra đó là những dung dịch rắn của Zr và oxy. Sản phẩm thương mại chứa 70 ÷ 80% ZrO_2 dạng lập phương và các dạng khác.

Cần chú ý, không lẫn lộn khoáng zircon và oxit zircon. Khoáng zircon có công thức hóa là $ZrSiO_4$, trong đó 67,1%ZrO_2, 32,9% SiO_2 (theo lý thuyết). Tinh thể dạng bốn phương, mật độ trong khoảng 3,9 ÷ 4,8$g.cm^{-3}$. Khoáng zircon có hệ số dãn nở nhiệt rất thấp ($\alpha = 35.10^{-7}$ trong khoảng 20 ÷ 1200°C). Đây là chất có độ bền hóa cao, không tan trong các axit (trừ axit HF), đặc biệt bền với các tác nhân hóa học và chất nóng chảy ở nhiệt độ cao.

Khoáng zircon ($ZrSiO_4$) tồn tại trong tự nhiên cùng các khoáng như quắc, ilmenit và rutil, ngoài ra còn một lượng nhỏ granat, kyanit và monazit. Khoáng monazite là muối photphat có công thức hóa học (Ce,La,Th,Nd,Y)PO_4. Do các nguyên tố hiếm có tính phóng xạ, nên việc sử dụng những nguyên liệu này cần chú ý vấn đề an toàn phóng xạ.

Bảng 1.9 *Tính chất các dạng thù hình của ZrO_2*

Dạng thù hình / Tính chất	Một nghiêng	Bốn phương	Lập phương
Khối lượng riêng ($g.cm^{-3}$)	5,56	6,10	6,27
Nhiệt độ chảy (°C)	-	-	2710 ± 35
$\alpha.10^{-7}$ (tới 1000°C)	62 ÷ 72	-	105 (ổn định)
Miền bền (°C)	tới 1000	1100 ÷ 2300	2300 ÷ 2700

Để có được khoáng zircon với hàm lượng cao, phải làm giàu khoáng. Nguyên tắc chung là tách khoáng dựa vào sự chênh lệch trọng lượng. Khoáng ilmenit tách bằng phân ly điện từ và rutil tách bằng phân ly tĩnh điện. Trường hợp cần khoáng zircon tinh khiết hơn, phải dùng phương pháp hóa học, tách tạp chất bằng các axit thích hợp. Các tính chất của khoáng zircon biến đổi theo nhiệt độ được chỉ ra trên biểu đồ pha hệ ZrO_2-SiO_2 (H.1.16).

Trên biểu đồ pha hệ SiO_2-ZrO_2, ta thấy hợp chất bền duy nhất là silicat zircon $ZrSiO_4$, nóng chảy ở 1687°C. Ở nhiệt độ 1676°C, $ZrSiO_4$ có thể phân hủy thành dung dịch rắn ZrO_2 và SiO_2. Tuy nhiên, thành phần pha của hệ ở nhiệt độ thấp chưa rõ ràng, nhiều nghiên cứu không khẳng định sự tồn tại của các dung dịch rắn.

Silicat zircon chủ yếu dùng trong lĩnh vực vật liệu chịu lửa cao cấp do rất bền hóa và bền nhiệt (gạch chịu lửa cho lò nấu thủy tinh, phễu rót trong công nghệ luyện kim, vật liệu bền hóa...). Chất tạo đục cho men gốm sứ hiện nay có thành phần chủ yếu là $ZrSiO_4$.

1.11 NGUYÊN LIỆU CUNG CẤP OXIT BOR (B_2O_3)

1.11.1 Oxit bor (B_2O_3)

Oxit bor là thành phần của một số thủy tinh và men, có tác dụng tăng độ bền hóa và độ bền nhiệt. Đây là oxit có khả năng tạo thủy tinh tốt, B_2O_3 thường ở trạng thái thủy tinh trong các sản phẩm, rất háo nước, ngay cả khi ở trạng thái thủy tinh. Ví dụ:

$$B_2O_{3\,(\text{thủy tinh})} + H_2O \longrightarrow 2HBO_2$$

Lượng nước luôn ảnh hưởng tới tính chất của các sản phẩm chứa B_2O_3 (độ nhớt, hệ số dãn nở nhiệt...). Mật độ ở 25°C: 1,82 ÷ 1,85$g.cm^{-3}$ (tùy thuộc hàm lượng nước); nhiệt độ nóng chảy: 450°C; điểm chuyển T_g: 240°C (0,25%H_2O).

Như đã nói ở trên, do B_2O_3 trong các hợp chất thường ở trạng thái thủy tinh, nên trạng thái tinh thể ít được quan tâm. Các dạng tinh thể của B_2O_3 như sau:

1- α-B_2O_3 có cấu trúc tinh thể lục giác, mật độ 2,46$g.cm^{-3}$.

2- β-B_2O_3 có dạng tinh thể một phương.

B_2O_3 thương mại có độ tinh khiết 99%, phải bảo quản trong bình khô ráo vì rất dễ hút ẩm. Nguyên liệu rất ít khi ở dạng oxit mà thường ở dạng axit boric H_3BO_3 hoặc borax $Na_2B_4O_7.10H_2O$.

1.11.2 Axit boric (H_3BO_3)

H_3BO_3 (56,45% B_2O_3 theo lý thuyết), có dạng bột tinh thể màu trắng, luôn chứa một lượng nước rất khó tách. Tinh thể kết tinh từ dung dịch nước ban đầu là orthor-axit boric, có dạng tinh thể ba phương, mật độ 1,517$g.cm^{-3}$ và nhiệt độ nóng chảy 171°C. Khi nung nóng, mất dần nước và chuyển thành dạng meta-axit boric HBO_2. Meta-axit boric có ba dạng thù hình:

1- HBO_2 III (mật độ 1,784; nhiệt độ chảy 176°C) tinh thể thoi, bền khi $t < 130$°C.
2- HBO_2 II (mật độ 2,045; nhiệt độ nóng chảy 201°C), tinh thể thoi, bền khi 130°C < t < 150°C.
3- HBO_2 I (mật độ 2,49; nhiệt độ nóng chảy 236°C), tinh thể thoi, bền khi $t > 150$°C.

Lượng nước trong axit boric ở nhiệt độ 700 ÷ 1100 và 1200°C là 0,25; 0,17 và 0,14 tương ứng. Axit boric được tách hết nước ở 1300°C.

11.1.3 Borax ($Na_2B_4O_7.10H_2O$)

Borax có mật độ 1,715$g.cm^{-3}$. Bị khử nước hoàn toàn ở 450°C. Có thể ở dạng pentahydrát chứa 3,4 ÷ 1,1 phân tử H_2O trong khoảng nhiệt độ 80 ÷ 200°C. Pentahydrat không bền nhiệt động phân hủy thành $Na_2B_4O_7.4H_2O$. Dạng pentahydrat thương mại thường chứa 4,75 phân tử H_2O do tách nước trong môi trường không khí khô. Đây là dạng chuyên chở khá thuận tiện. Borax nóng chảy ở 750°C.

1.12 NGUYÊN LIỆU CUNG CẤP OXIT KIỀM (R_2O)

1.12.1 Nguyên liệu cung cấp oxit natri (Na_2O)

Các nguyên liệu cung cấp Na_2O là sunfat natri Na_2SO_4, soda Na_2CO_3 hoặc nitrat natri $NaNO_3$ và muối ăn clorua natri NaCl.

1- Sunfat natri *(Na_2SO_4)*

Nhiệt độ nóng chảy: 884°C.

Nhiệt độ phân hủy: 1200 ÷ 1220°C.

Dạng nguyên liệu tự nhiên: mirabilit $Na_2SO_4.10H_2O$; tenardit Na_2SO_4 hoặc astrakhanit $Na_2SO_4.MgSO_4.4H_2O$.

Sunfat tự nhiên là bột không màu, đôi khi lẫn những đốm vàng xanh do tạp chất.

Để phân hủy sunfat natri, phải cho thêm than cốc làm chất khử trong phối liệu (4,22 %C làm chất khử theo lý thuyết). Sunfat dễ hút ẩm, do đó phải bảo quản nơi khô ráo, được dùng chủ yếu trong công nghệ thủy tinh.

2- Sôđa-cacbonat natri *(Na_2CO_3)*

Sôđa-cacbonat natri nóng chảy ở 852°C, phân hủy thành Na_2O ở 1750°C theo phương trình phản ứng:

$$Na_2CO_3 \xrightarrow{1750°C} Na_2O + CO_2$$

Tinh thể khan hoặc ngậm nước $Na_2CO_3.10H_2O$. Trong công nghệ không dùng loại ngậm nước do cần tiêu tốn lượng nhiệt bay hơi lớn. Sôđa khan cũng rất dễ hút ẩm, do đó cần bảo quản nơi khô ráo, thoáng, chủ yếu dùng trong công nghệ thủy tinh, dạng tự nhiên hoặc nhân tạo.

1.12.2 Nguyên liệu cung cấp oxit kali (K_2O)

Nguyên liệu cung cấp K_2O chủ yếu là: K_2CO_3 (pôtaṣ), và hoặc KNO_3 (selit kali).

1- Pôtas *(K_2CO_3)*

Nóng chảy ở 897°C.

Phân biệt hai dạng: khan và ngậm nước $K_2CO_3.2H_2O$.

Trong công nghệ gốm sứ chủ yếu dùng dạng khan. Pôtas khan cũng rất dễ hút ẩm, do đó cần bảo quản nơi khô ráo, thoáng, trước khi sử dụng cần kiểm tra lại hàm lượng nước. Thủy tinh dùng pôtas làm nguyên liệu, có độ nhớt cao hơn thủy tinh dùng sôđa làm nguyên liệu. Do đó trong thực tế, thường dùng chung phối liệu chứa pôtas, sôđa và sunfát. Pôtas dùng với các thủy tinh bao bì cao cấp, phalê, thủy tinh màu, thủy tinh quang học và kỹ thuật.

2- Selit kali *(KNO_3)*

Nóng chảy ở 336°C.

Bị phân hủy thành KNO_2 và O_2 ở 500°C, và ở nhiệt độ cao hơn bị phân hủy thành K_2O, NO_2 và O_2.

1.12.3 Nguyên liệu cung cấp oxit liti (Li_2O)

Oxit liti được đưa vào trong phối liệu ở dạng cacbonat liti Li_2CO_3 hoặc ở dạng các khoáng tự nhiên như: ambligonit (7 ÷ 10% Li_2O); lepidalit (6% Li_2O); petalit (5,7% Li_2O); spođumen (8% Li_2O); evkritit (10 ÷ 13,7% Li_2O); kriolitionit (11,52% Li_2O) và các tràng thạch liti.

Oxit liti Li_2O làm giảm mạnh nhiệt độ chảy. Li_2CO_3 tác dụng mạnh với platin, cần chú ý khi sử dụng. Nguyên liệu chứa liti được sử dụng nhiều trong công nghệ sản xuất gốm thủy tinh, thủy tinh kỹ thuật ánh sáng, dụng cụ đo chính xác, dụng cụ nấu ăn...

1.13 NGUYÊN LIỆU CUNG CẤP OXIT CHÌ (PbO)

Oxit chì PbO được đưa vào phối liệu bằng oxit chì PbO (chì trắng), hoặc minimum Pb_3O_4 (chì đỏ). PbO dễ tạo thủy tinh, chiết suất cao; là nguyên liệu phổ biến cho các loại: men, frit, thủy tinh quang học, pha lê chì... Vấn đề môi trường luôn được đặt ra với mọi sản phẩm chứa chì.

Pb_3O_4 (suric) dạng bột màu đỏ hoặc cam, rất độc.

Điều chế Pb_3O_4 bằng cách nung nóng PbO ở 360 ÷ 380°C trong môi trường oxy hóa. Thường dùng trong công nghệ là dạng suric, bởi ở dạng này không chứa tạp chất chì kim loại. Khi nung nóng, suric phân hủy thành PbO theo phản ứng:

$$2\,Pb_3O_4 \xrightarrow{596^\circ C} 6PbO + O_2$$

PbO có nhiệt độ nóng chảy 888°C; mật độ: 9,3 ÷ 9,5$g.cm^{-3}$, sản xuất bằng cách nấu chảy chì kim loại trong môi trường oxy hóa. Dạng bột màu trắng hoặc hơi vàng, có thể có đốm đen do lẫn chì kim loại. Ngoài ra có thể gặp các dạng không tỷ lượng khác của chì như Pb_2O_3 và PbO_2.

PbO và các hợp chất của nó với SiO_2 ($2PbO.SiO_2$ và $PbO.SiO_2$) ở nhiệt độ cao rất dễ bị khử lại thành chì kim loại. Quá trình này làm thủy tinh hoặc men chứa chì có màu xám hoặc đen. Vì vậy khi dùng PbO, cần nung trong môi trường oxy hóa. Trong phối liệu cũng cần cấu tử tạo trường oxy hóa, không được phép có các chất khử (ví dụ C).

PbO ăn mòn rất mạnh, vì vậy nấu thủy tinh chứa chì cần VLCL có chất lượng rất cao. PbO dễ tạo thủy tinh có chiết suất cao, dễ chảy láng đều trong phạm vi nung rộng. Khi sử dụng cần hết sức chú ý tới vấn đề môi trường, vì Pb và PbO độc, dễ nhiễm vào cơ thể (do hô hấp, tiêu hóa, tiếp xúc qua da). Nhiều quốc gia đã cấm sử dụng PbO làm men.

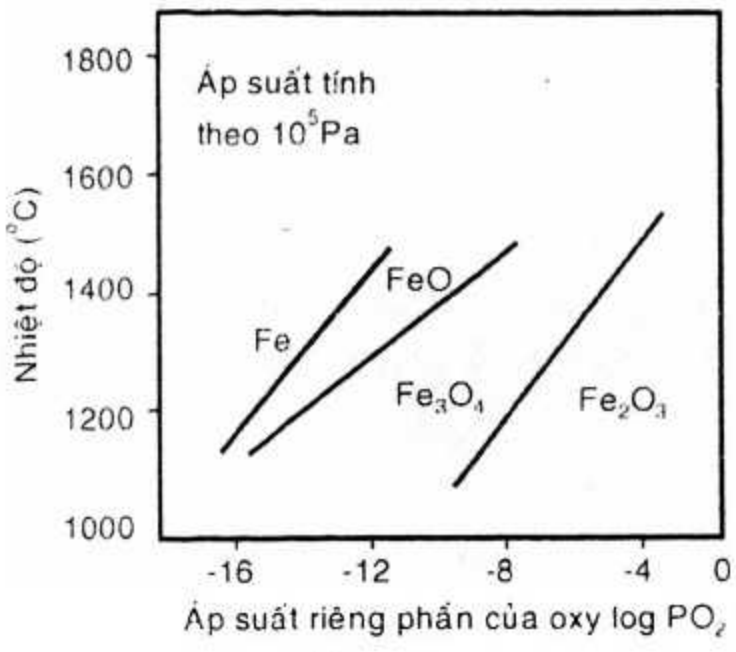
1.14 OXIT SẮT

Fe_2O_3 thường dùng như chất màu trong công nghệ gốm sứ và vật liệu xây dựng. Trong pha thủy tinh, các ion Fe^{+2} và Fe^{+3} đều có hiệu quả gây màu mạnh. Các chất màu dạng đơn oxit thường không đẹp, dễ hòa tan trong pha thủy tinh. Trong môi trường khử, tạo FeO. Để tạo các màu đẹp và bền phải kết hợp với những oxit khác tạo những khoáng bền (màu pigment). Ngoài tác dụng gây màu trong công nghệ gốm, các dạng oxit sắt và hợp chất của nó (ferit) là những vật liệu sắt từ.

Fe_2O_3 có ba dạng thù hình α- γ- và ε-. Dạng α- còn gọi là hecmatit với cấu trúc lục giác kiểu corun. γ- là dạng giả bền, từ 500°C trở lên dễ chuyển thành dạng α-. Dạng γ-Fe_2O_3 có cấu trúc spinel và có tính sắt từ.

Fe_3O_4 ($FeO.Fe_2O_3$) còn gọi là magnhetit có cấu trúc spinel và dễ tạo dung dịch rắn với các ferit khác và các chất này đều là các vật liệu sắt từ.

Wustit là một dạng dung dịch rắn của Fe_2O_3 với FeO nhưng với cấu trúc lập phương kiểu NaCl, thành phần thường là $Fe_{0,95}O$. Dưới 500°C phân hủy thành α-Fe và magnhetit. Nếu áp suất riêng phần của oxy bình thường như trong khí quyển, hecmatit bền tới 1390°C, tới 1600°C ở dạng magnhetit. Wustit bền trong giới hạn nhiệt độ và áp suất riêng phần của oxy tương đối thấp (H.1.17).



***Hình 1.17** Miền bền vững của các dạng oxit sắt*

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

Chương 2

CƠ SỞ KỸ THUẬT GỐM SỨ

2.1 PHÂN LOẠI NGUYÊN LIỆU THEO ĐẶC TÍNH CÔNG NGHỆ TẠO HÌNH

Trong công nghệ gốm sứ, ngoài các tính chất phụ thuộc bản chất hóa học và cấu trúc (thành phần hóa, thành phần khoáng, cỡ hạt nguyên liệu), các nguyên liệu còn được phân loại theo vai trò của chúng trong quá trình tạo hình.

Theo đặc trưng quá trình tạo hình, ta phân các nguyên liệu trong công nghệ gốm sứ thành ba nhóm chính như sau:

1- Nhóm nguyên liệu dẻo *(hoặc chất liên kết)* với nguyên liệu điển hình là nhóm đất sét, mà tính dẻo có được nhờ những khoáng có khả năng tạo dẻo (chủ yếu là montmorilonhit, halloysit). Với các vật liệu mà thành phần không chứa Al_2O_3 hoặc SiO_2, không thể dùng đất sét làm chất tạo dẻo, người ta dùng các hợp chất hữu cơ (hồ tinh bột, parafin, CMC, PVA, acrylic...) làm chất tạo dẻo hoặc dùng các phương pháp tạo hình khác.

2- Nhóm nguyên liệu không dẻo *(hoặc gầy):* nhóm nguyên liệu này không có tính dẻo, được đưa vào nhằm tăng độ bền cơ của mộc thô, giảm độ co khi sấy và nung. Nguyên liệu gầy điển hình là cát quắc, corund, đất sét nung kết khối (sammot), mảnh gốm cùng loại...

3- Chất chảy thuộc về nhóm nguyên liệu gầy, tuy nhiên vai trò chính của nhóm vật liệu này là tạo pha lỏng khi nung, giúp tăng nhanh quá trình phản ứng và kết khối. Điển hình cho nhóm này là các loại tràng thạch, sau đó là nhóm nguyên liệu cung cấp oxít PbO, B_2O_3...các oxit kiềm R_2O (R: Na^+, K^+, Li^+) và kiềm thổ CaO, MgO.

Nguyên liệu đóng vai trò hàng đầu trong công nghệ gốm sứ. Thành phần khoáng, thành phần hóa, phân bố cỡ hạt và trạng thái hoạt hóa bề mặt của nguyên liệu là những yếu tố quan trọng tác động tới quá trình công nghệ và tính chất sản phẩm. Nguyên liệu phải có phân bố hạt, thành phần khoáng, hóa ổn định, phù hợp với

quá trình tạo hình, sấy và nung tiếp theo, tạo nên sản phẩm có thành phần pha và chất lượng cần thiết, phù hợp nhu cầu sử dụng.

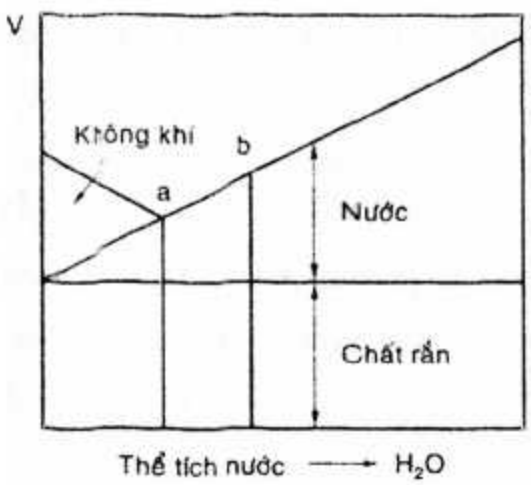
2.1.1 Nguyên liệu dẻo: đất sét

2.1.1.1 Vai trò của nước trong hỗn hợp đất sét-nước

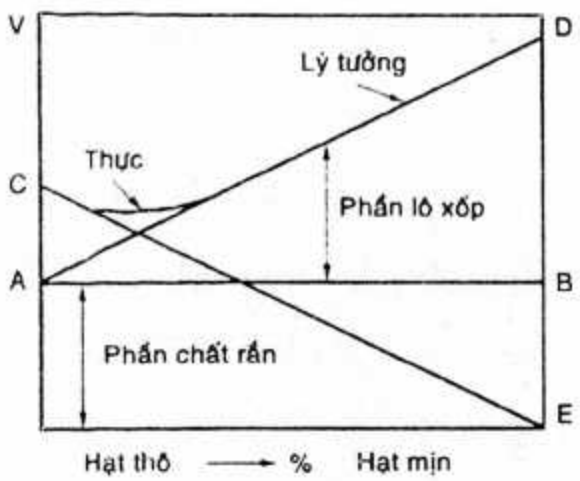
Để làm chất tạo dẻo, phải cho vào đất sét một lượng nước thích hợp với từng phương pháp công nghệ cần thiết. Nước đưa vào sao cho vừa đủ là nhiệm vụ công nghệ quan trọng.

Khi cho nước vào đất sét, trước hết nước sẽ chiếm chỗ của không khí lẫn trong đất (những lỗ xốp kích thước lớn). Về nguyên tắc, khi sấy, lượng nước trong lỗ xốp này thoát khỏi đất sét không gây co sản phẩm mộc (điểm a-H.2.1). Lượng nước tiếp theo sẽ tạo lớp màng nước quanh hạt đất sét khối đất dẻo. Các hạt đất sét nhờ vậy sẽ xích lại gần nhau hơn, thể tích chung giảm. Lượng nước này thường trong một giới hạn xác định, gọi là giới hạn dẻo (18 ÷ 25% khối lượng). Lượng nước này tách ra khi sấy có khả năng làm co sản phẩm mộc (điểm b-H.2.1). Sự co được hiểu như quá trình hạt đất sét xích lại gần nhau khi mất nước tạo màng.

Nếu lượng nước vượt quá giới hạn dẻo (khoảng a-b, H.2.1) sẽ tạo khối bùn nhão và hơn nữa sẽ là huyền phù đất sét-nước. Khái niệm này được mô tả trên hình 2.1. Hình 2.1 dùng mô tả quan hệ hỗn hợp đất sét-nước, khi đất sét là thành phần chính. Khi đó, đất sét có khả năng liên kết các hạt vật liệu gầy nhờ vào lớp vỏ nước trên bề mặt.



Hình 2.1 Phần thể tích trong hệ đất sét - nước - không khí



Hình 2.2 Tỷ lệ thể tích khi trộn hạt thô và hạt mịn

2.1.1.2 Tỷ lệ thể tích khi trộn hạt nguyên liệu "gầy"- đất sét

Các nguyên liệu không dẻo, hay nguyên liệu "gầy" (tràng thạch, cát, mảnh nghiền mịn...) được đưa vào trộn lẫn cùng đất sét

theo tỷ lệ xác định trước, nhằm tạo nên những tính chất cần thiết cho các giai đoạn gia công tiếp sau. Công đoạn này còn gọi là phối liệu. Mục đích của công đoạn phối liệu là làm cho hỗn hợp nguyên liệu có thành phần cần thiết, toàn khối trở nên đồng nhất, bề mặt hạt vật liệu tiếp xúc với nhau nhiều nhất. Nói cách khác, sao cho thể tích chỗ trống trong hỗn hợp phối liệu (và sau đó trong mộc) là nhỏ nhất. Trong kỹ thuật, người ta có thể đánh giá công đoạn này bởi độ đồng đều thành phần hóa, thành phần hạt. Có thể kiểm tra chất lượng phối liệu thông qua trọng lượng riêng hoặc độ xốp bột phối liệu hoặc mộc thô. Độ xốp mộc càng nhỏ, mật độ càng lớn và độ co của mộc càng nhỏ, càng tốt, do:

1- Bảo đảm kích thước sản phẩm chính xác hơn.
2- Nung nhanh hơn (tăng quá trình truyền nhiệt, giảm ứng suất cơ học trong quá trình nung).
3- Cho phép tạo hình các sản phẩm có kích thước lớn.

Như vậy, cần phối liệu với nhiều cỡ hạt. Các hạt vật liệu có hình dạng và kích thước khác nhau cần pha trộn với nhau theo tỷ lệ thích hợp, không chỉ đơn giản là cỡ hạt càng bé càng tốt, mà là bề mặt tiếp xúc giữa các hạt vật liệu, càng lớn càng tốt.

Đây là bài toán khó có lời giải chính xác, trong thực tế tỷ lệ này phải xác định bằng thực nghiệm (đo mật độ hoặc độ bền cơ của mộc).

Tỷ lệ thể tích khi trộn hạt được chỉ ra trên hình 2.2; thể tích của hạt thô chỉ ra tại điểm C; của hạt mịn là điểm D. Đoạn AB và BD chỉ ra phần thể tích lỗ xốp trong phần hạt thô và phần hạt mịn tương ứng. Phần thể tích hạt thô được thay thế bởi hạt mịn thể hiện trên đường CE. Về nguyên tắc, hạt mịn có thể thay thế toàn bộ phần không gian của hạt thô. Ngược lại, phần không gian của hạt mịn cũng có thể bị chiếm bởi hạt thô, nhưng chỉ một phần nào đó. Quá trình này được mô tả bởi đường AD. Độ xốp cực tiểu đạt được khi lỗ xốp giữa các hạt thô được lấp đầy bởi các hạt mịn. Tỷ lệ được xác định trên hình 2.2 khoảng 70% phần thể tích hạt thô ban đầu.

Trong thực tế, phối liệu thường có nhiều cấu tử với nhiều kích cỡ, hình dạng hạt khác nhau. Ví dụ, sản phẩm sứ (*porcelain*) cổ điển có ba thành phần nguyên liệu là đất sét, cát và tràng thạch với tỷ lệ thông thường là 50% đất sét và caolanh, 20÷25% cát, 25÷30% tràng thạch. Tỷ lệ này đảm bảo tỷ lệ hợp lý giữa các hạt thô (cát và tràng

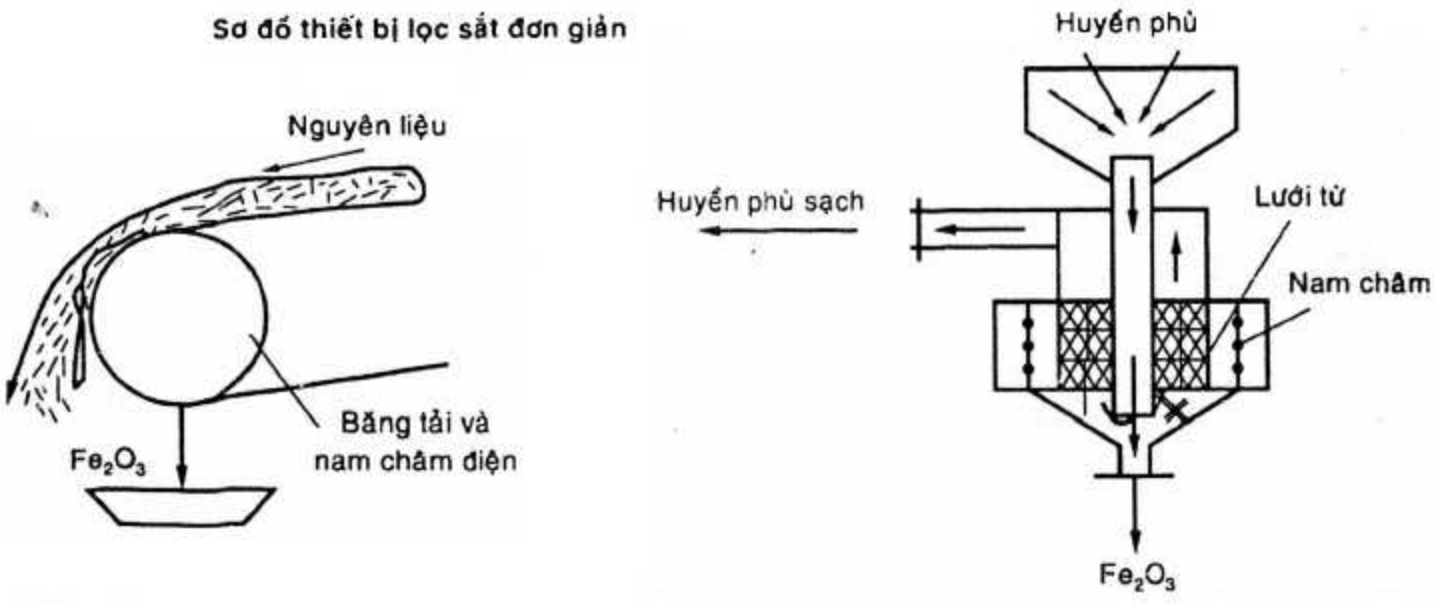
thạch) với hạt tương đối mịn (đất sét, cao lanh). Với mỗi sản phẩm, tỷ lệ này có khác đi ít nhiều và đều hình thành từ thực nghiệm.

2.1.1.3 Chuẩn bị đất sét và cao lanh làm nguyên liệu dẻo

Người ta phân loại sơ bộ đất sét, cao lanh theo màu sắc để loại bỏ đất có nhiều tạp chất không cần thiết. Với những sản phẩm gốm thô như gạch, ngói, đất nung... có thể dùng luôn nguyên liệu tự nhiên do đất có đủ độ mịn, chỉ cần trộn với nước đủ dẻo để tạo hình. Các sản phẩm gốm có xương trắng mịn (sứ, bán sứ) cần đất sét và cao lanh trắng, thành phần ổn định, ít tạp chất gây mầu, đặc biệt sắt (Fe_2O_3) và TiO_2 cần ở mức nhỏ nhất. Về cảm quan, nguyên liệu đất càng trắng, càng tốt. Đất sét cho sứ mỹ thuật có hàm lượng Fe_2O_3 khoảng 0,8 ÷1,1%; sứ điện có Fe_2O_3 khoảng 0,8 ÷ 1%, cao lanh tốt có Fe_2O_3 < 0,5%.

Để làm giàu nguyên liệu, cần lọc lại đất sét hoặc cao lanh trước khi sử dụng. Đơn giản nhất là xối nước vào đống đất, những hạt mịn trôi theo dòng nước để lại những hạt đá thô, cát. Thiết bị kiểu đường lắng là một hệ thống máng nước hình zíc zắc dùng phân ly những tạp chất hạt thô như đá, hạt cát.... Khi chảy qua hệ thống máng, do chênh lệch trọng lượng, các hạt thô sẽ lắng và bị loại dần ra khỏi nguyên liệu. Ta thu được hạt đất mịn. Với các nhà máy hiện đại, người ta dùng các xyclon thủy lực, trong đó dòng nước xoáy sẽ có tác dụng phân ly đất tốt hơn. Đất ẩm sau đó qua lọc ép, sấy, nghiền, xác định thành phần rồi đóng bao để sử dụng.

Sau khi lắng lọc, thành phần hóa và khoáng nguyên liệu được lọc sẽ ổn định hơn, do cát (quắc) tự do và những loại đất đá lẫn trong nguyên liệu đã được loại ra. Muốn loại tạp chất sắt, cần dùng các thiết bị phân ly điện từ (hình 2.3).



Hình 2.3 *Sơ đồ thiết bị tách sắt khỏi nguyên liệu khô và nguyên liệu ướt*

Sắt lẫn trong nguyên liệu có thể ở dạng sắt kim loại do các thiết bị đập nghiền lẫn vào khi gia công hoặc các khoáng: FeOOH (gơtit); $FeOOH.nH_2O$ (hydrogơtit); Fe_2O_3 (hematit); Fe_3O_4 (manhetit); $FeO.TiO_2$ (ilmenhit) có hệ số từ hóa cao, nằm trong đất sét ở dạng khoáng độc lập, có thể tách khỏi nguyên liệu nhờ phương pháp phân ly điện từ. Các tạp chất sắt ở dạng liên kết hóa học, nằm trong cấu trúc khoáng không bị tách trong quá trình này.

2.1.2 Nguyên liệu không có tính dẻo (nguyên liệu gầy)

2.1.2.1 Tràng thạch

Tràng thạch đóng vai trò chất chảy là chính. Tràng thạch dùng trong công nghệ gốm sứ phải đảm bảo thành phần hóa cần thiết, tạp chất sắt nói chung phải nhỏ ($Fe_2O_3 < 0,2 \div 0,3\%$). Thực tế, khi không có điều kiện phân tích hóa học, có thể thử bằng cảm quan như sau: bột tràng thạch được chọn sơ bộ rồi đem nung ở nhiệt độ $1250 \div 1350^oC$, trong môi trường oxy hóa. Quan sát màu sắc tràng thạch sau khi nung (lúc này đã chảy thành khối dạng như thủy tinh) để xét khả năng ứng dụng. Tràng thạch sau khi nung có màu càng trắng càng tốt, xét về mức lẫn Fe_2O_3 ít nhất (Fe_2O_3 lẫn trong tràng thạch sẽ làm xuất hiện những đốm vàng hoặc nếu lẫn nhiều TiO_2 sẽ có màu đen). Tràng thạch làm tăng hệ số dãn nở nhiệt cho sản phẩm sứ.

2.1.2.2 Cát

Dạng khoáng tự nhiên thường là β-quăc. Dùng trong công nghệ gốm sứ cần ở dạng khoáng ổn định. Có thể dùng cát loại ra từ đất sét và cao lanh trong quá trình lọc rửa và loại các tạp chất khác. Cát được gia công bằng cách sàng, rửa, chủ yếu loại các hạt thô, tạp chất dạng sa khoáng có lẫn trong cát (nhất là các dạng oxit sắt). Trước khi nghiền, có thể nung từ $900 \div 1000^oC$ rồi làm nguội nhanh nhằm mục đích ổn định thành phần khoáng và tạo thuận lợi cho quá trình nghiền và tránh nứt sản phẩm sau này.

Nguyên liệu "gầy" còn có thể là mảnh gốm của chính sản phẩm cần nung, mảnh thủy tinh, đất sét và cao lanh nung kết khối (sammốt) được nghiền tới độ mịn cần thiết. Dùng mảnh vỡ làm nguyên liệu "gầy" tiết kiệm năng lượng và giải quyết vấn đề môi trường.

2.2 GIA CÔNG CƠ HỌC NGUYÊN LIỆU

2.2.1 Quá trình nghiền

Trừ đất sét có độ mịn tự nhiên đảm bảo yêu cầu (quá trình nghiền có tác dụng trộn, tránh sự kết tụ lại), các nguyên liệu tự nhiên khác, nhất thiết phải nghiền mịn tới cỡ hạt cần thiết. Quá trình nghiền còn tăng mức hoạt hóa bề mặt hạt vật liệu và làm đồng nhất phối liệu do kết hợp trộn nghiền đồng thời trong máy nghiền. Tràng thạch nói chung có thể có cỡ hạt thô hơn cát do vai trò là chất chảy. Phải tiến hành nghiền theo nhiều giai đoạn: nghiền thô, nghiền nhỏ, và nghiền mịn. Phần này, chúng ta sẽ chỉ quan tâm tới giai đoạn nghiền mịn. Các máy nghiền mịn trong công nghệ gốm sứ thường có luôn chức năng trộn đều phối liệu.

Phổ biến nhất trong công nghệ là nghiền ướt trong máy nghiền bi. Thay cho những máy nghiền bi gián đoạn, người ta đã bắt đầu nghiền trong các máy nghiền bi liên tục nhiều ngăn. Khi nghiền ướt, sức căng bề mặt nước sẽ giúp tăng cường quá trình nghiền. Trong công nghệ hiện tại, tùy trường hợp cụ thể, có thể dùng thêm phụ gia trợ nghiền (ví dụ NH_4Cl).

Độ mịn cần thiết cho nguyên liệu sau khi nghiền thường được xác định bằng lượng sót sàng (%). Lượng sót sàng 10000 *lỗ/cm*^{2} với mộc thường là $3 \div 5\%$, với men $0 \div 2\%$. Quan hệ số lỗ sàng/cm^2, kích thước một lỗ, số sàng tham khảo ở bảng 2.1.

Bảng 2.1 *Quan hệ số lỗ sàng/cm^2, kích thước lỗ, số sàng*

Số lỗ/cm²	Kíchthước lỗ (cm)	Số sàng	Số lỗ/cm²	Kíchthước lỗ (cm)	Số sàng
1300	0,09	100	5330	0,05	200
2600	0,07	140	6560	0,045	220
4100	0,055	180	10000	0,030	270

Các nguyên liệu có thể được nghiền riêng biệt tới cỡ hạt cần thiết rồi mới nghiền trộn với nhau. Nghiền riêng có thể tiết kiệm thời gian nghiền đất sét, cao lanh.

Độ mịn nguyên liệu chỉ tăng trong thời gian nghiền tới hạn nào đó, sau đó độ mịn sẽ không tăng nữa, dù thời gian nghiền tăng. Thời gian nghiền luôn được xác định bằng thực nghiệm. Thời gian nghiền thường $5 \div 20h$, lâu có thể tới $100 \div 150h$ (lâu nhất là nghiền $ZrSiO_4$ tới cỡ hạt $0,5 \div 1\mu m$ làm chất tạo đục cho men). Nếu cần độ mịn cao hơn nữa, phải dùng những phương pháp nghiền khác.

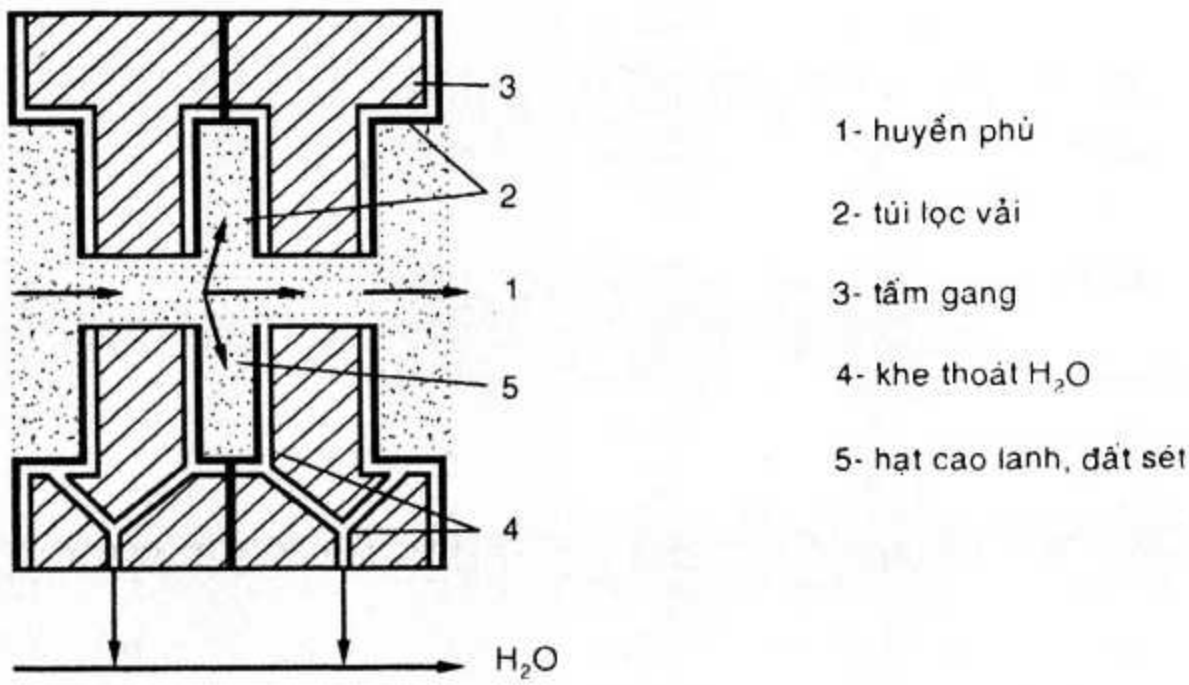
Trong quá trình nghiền, vật liệu làm bi và vật liệu lót trong máy nghiền bi sẽ bị mài mòn dần, lẫn vào phối liệu, có thể gây tác dụng phụ, gây ảnh hưởng xấu tới chất lượng sản phẩm. Với một số quá trình đặc biệt, người ta có thể làm máy nghiền và bi bằng chính vật liệu cần nghiền, hoặc dùng cao su lót trong máy. Máy nghiền bi trong công nghệ gốm sứ thường dùng bi bằng sứ, bằng đá cuội. Tỷ lệ nguyên liệu nghiền: bi: nước ≈ 1:2:1 hoặc 1:1:0,5.

2.3 CHUẨN BỊ PHỐI LIỆU TẠO HÌNH

Phối liệu thường có độ ẩm rất cao và rất khác nhau, tùy thuộc vào phương pháp tạo hình khác nhau (4 ÷ 18% khi ép khô hoặc bán khô, 25 ÷ 30% với tạo hình dẻo và trường hợp là huyền phù đổ rót, lượng nước có thể tới 40 ÷ 60%).

Để phối liệu có độ ẩm cần thiết tạo hình, có thể dùng những phương pháp tách nước khác nhau. Trong sản xuất thủ công, vẫn chỉ là quá trình sấy tự nhiên. Trong công nghiệp, phổ biến là lọc ép khung - bản hoặc sấy phun.

2.3.1 Dùng máy lọc ép khung - bản



***Hình 2.4** Sơ đồ nguyên tắc lọc ép khung - bản*

Đây là phương pháp thích hợp cho quá trình tạo hình dẻo. Huyền phù với lượng nước 55 ÷ 60% (1) được bơm với áp suất 8 ÷ 10*atm* qua ống vào khoang ngăn do các túi vải (2) và lỗ trống giữa các bản gang (hoặc polyme) (3) tạo thành. Nước thoát qua tấm vải (2), vào các kẽ hở (4) trên mặt các bản ra ngoài; còn đất (5) được giữ lại trong túi vải, sau đó được tháo ra. Khi tháo đất, phải dừng máy. Chu kỳ làm việc khoảng 1,5 ÷ 7 giờ, tùy

thuộc loại đất ép. Thao tác thủ công nặng nhọc, khó cơ khí hóa. Độ ẩm khối đất dẻo lúc tháo khỏi máy còn khoảng 25 ÷ 27%.

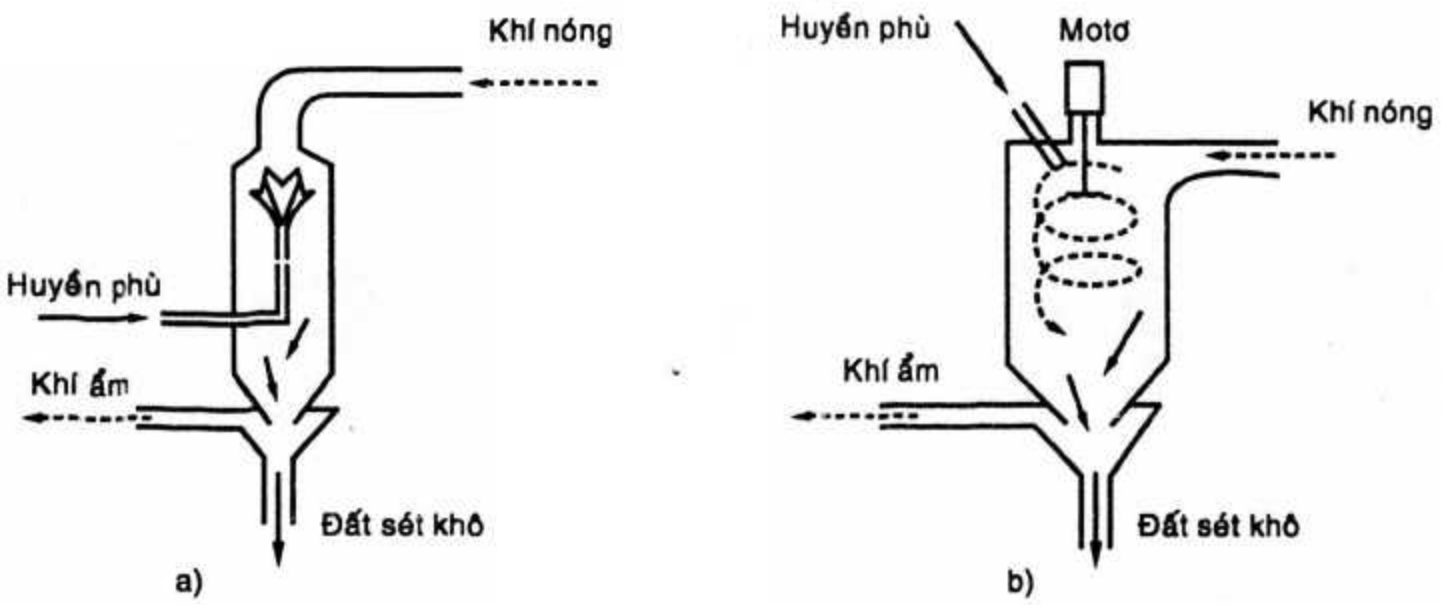
Đất mộc sau khi ép lọc qua máy ép lọc khung bản, không sử dụng ngay được, do không đồng nhất (về độ ẩm, ứng suất cơ học...).

Trước khi tạo hình, cần một công đoạn nữa là làm đồng nhất khối đất dẻo. Trong công nghệ gốm sứ đó là công đoạn luyện trộn trong máy luyện lento. Máy luyện lento có thể có bộ phận hút chân không để tăng quá trình đồng nhất hóa. Sơ đồ máy luyện chân không sẽ được giới thiệu ở phần sau (2.5.2 Tạo hình dẻo).

Sau khi được luyện, hút chân không, đất ẩm được ủ (lưu giữ trong kho với điều kiện độ ẩm đồng đều khoảng 7 ÷ 10 ngày, hoặc lâu hơn nữa, cho đất trở nên đồng nhất về thành phần, độ ẩm, ứng suất cơ...). Các quá trình hóa lý và hóa sinh xảy ra khi ủ đất sét làm nguyên liệu còn ít được nghiên cứu. Với sứ cổ Trung Hoa, lưu truyền huyền thoại về quá trình ủ đất kéo dài nhiều năm tháng, thế hệ sau dùng đất được ủ từ thế hệ trước.

2.3.2 Phương pháp sấy phun hoặc sấy tạo bụi ly tâm

Đây là phương pháp tách ẩm rất thích hợp với công đoạn tạo hình ép bán khô sau đó. Sơ đồ nguyên tắc các thiết bị được mô tả trong hình 2.5. Huyền phù được bơm với áp lực rất cao, tạo bụi mù ngược chiều với khí nóng trong thiết bị dạng xyclon (H.2.5a); hoặc bụi mù được tạo nên bởi lực ly tâm trong máy (H.2.5b). Nhiệt độ sấy trong thiết bị khoảng 450 ÷ 500°C.



Hình 2.5 *Sơ đồ máy sấy phun tách nước khỏi huyền phù*
a) Máy sấy phun bụi; b) Máy sấy tạo bụi ly tâm

Do dòng xoáy trong xyclon, đất tạo thành những viên nhỏ hình cầu, thoát khỏi máy với độ ẩm khoảng 4-5%, thích hợp với công nghệ ép. Đất sấy xong được chuyển vào trong các xyclon chứa. Viên đất có dạng cầu và độ bền cơ đủ lớn, dễ chuyển vào máy ép và phân bố lực ép đều. Nhờ kỹ thuật sấy phun, có thể ép những viên gạch phẳng, đều, kích thước khá lớn.

Quy trình sấy liên tục, năng suất cao nên kỹ thuật sấy phun rất phổ biến trong sản xuất công nghiệp. Ngay cả với những sản phẩm thành hình bằng phương pháp dẻo, để tránh lọc ép khung bản, người ta có thể cũng dùng phương pháp này tách nước khỏi phối liệu, sau đó trộn thêm lượng nước cần thiết để tạo hình dẻo.

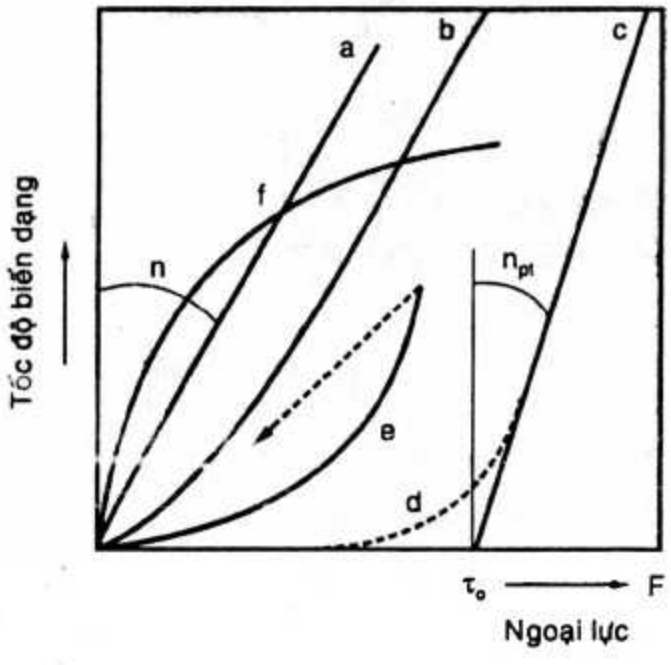
2.3.3 Tính chất cơ lý của đất sét dẻo

Các sản phẩm gốm được tạo hình dễ dàng nhờ tính dẻo của đất sét. Sản phẩm sau khi tạo hình từ phối liệu, chưa nung, gọi là mộc. Mộc gốm sau khi tạo hình cần giữ nguyên dạng, không bị cong vênh nứt vỡ trong suốt quá trình công nghệ tiếp sau: sấy và nung, trang trí...

Bất kỳ vật liệu nào khi chịu tác dụng của ngoại lực cũng bị biến dạng. Ở mức độ nào đó, vật liệu thể hiện tính đàn hồi, nghĩa là có khả năng trở lại hình dạng ban đầu, khi thôi tác dụng lực. Đất sét không thể hiện rõ tính đàn hồi, mà thể hiện rõ biến dạng dẻo.

Nếu vật thể biến dạng không có khả năng trở về vị trí ban đầu khi thôi tác dụng lực, ta gọi đó là biến dạng dẻo.

Trên H.2.6 là biểu đồ mô tả các kiểu biến dạng, hoặc đặc tính biến đổi cơ lý của các vật liệu.



a- biến dạng kiểu Newton

b- biến dạng bất thường

c- dạng dẻo lý tưởng

e- độ sánh

f- dạng dẻo dãn nở

***Hình 2.6** Các dạng tính chất cơ lý cơ bản của vật liệu*

Vật liệu biến dạng dẻo kiểu Bingham (đường c, H.2.6) được mô tả theo phương trình sau:

$$\tau = \tau_o + \eta_{pl} \frac{d\varepsilon}{dt}$$

trong đó: τ - lực trượt; τ_o - giới hạn dòng; η_{pl} - độ nhớt
$d\varepsilon/dt$ - tốc độ biến dạng tương đối (s^{-1}).

Với vật dẻo lý tưởng (đường cong d) không có giới hạn dòng xác định. Vật liệu dạng Bingham là vật rắn, khi ngoại lực nhỏ hơn giới hạn dòng, nhưng sau khi vượt qua giới hạn dòng, biến dạng như chất lỏng Newton (đường a).

Với các chất lỏng bất thường dạng giả dẻo, η giảm khi tốc độ biến dạng trượt tăng. Với chất lỏng Newton, η = const, không phụ thuộc tốc độ biến dạng. Với hỗn hợp dãn nở (huyền phù hệ nước với cát nghiền hoặc tràng thạch), luôn tồn tại giữa các hạt một lớp màng nước nhỏ nhưng bền, và khi dòng tăng xảy ra sự trượt giữa các lớp này. Hỗn hợp dạng này không phù hợp với quá trình tạo hình gốm, bởi vì cùng với sự tăng ngoại lực thì trở lực chống biến dạng tạo hình cũng tăng.

Với hỗn hợp dẻo như hệ đất sét-nước, khi ngoại lực vượt quá giới hạn dòng sẽ là biến dạng dẻo, khi vượt giới hạn dẻo trên bề mặt khối đất dẻo sẽ xuất hiện những vết nứt. Trị số giới hạn dòng thích hợp được xác định bởi sự bền vững của sản phẩm tạo thành. Tính chất cơ lý của hệ đất sét-nước phụ thuộc trạng thái của lớp màng nước tạo thành trên bề mặt hạt đất sét.

Với vật thể dẻo, trong vật thể sẽ xuất hiện ứng lực, chống lại tác dụng của ngoại lực. Nếu như vật thể sau khi tạo hình còn ứng suất dư, có thể đó sẽ là nguyên nhân gây nứt sản phẩm trong các giai đoạn gia công sau. Khi dùng các chất tạo dẻo hữu cơ, các ion H^+ và Ca^{2+} làm tăng, còn Na^+ làm giảm giới hạn dòng.

Khi hỗn hợp bị sánh, giới hạn dòng phụ thuộc vào phương thức tạo hỗn hợp trước đó. Ở trạng thái tĩnh, giới hạn dòng sẽ lớn. Ở trạng thái động, giới hạn dòng nhỏ thậm chí bằng không. Sự sánh có thể hiểu như sự tồn tại của hệ có cấu trúc gel, bị phá hủy khi có thể rung động. Có nhiều cách xác định các tham số cơ lý, trong đó có thể kể tới các phương pháp xác định tính dẻo của đất sét. Trên thực tế không có phương pháp nào được coi là hoàn hảo. Mỗi cách xác định chỉ phù hợp với một phương pháp tạo hình nhất định và đều là những thông số kỹ thuật, kết quả phụ thuộc cách thức thí nghiệm.

2.3.4 Một số phương pháp xác định tính dẻo của đất sét

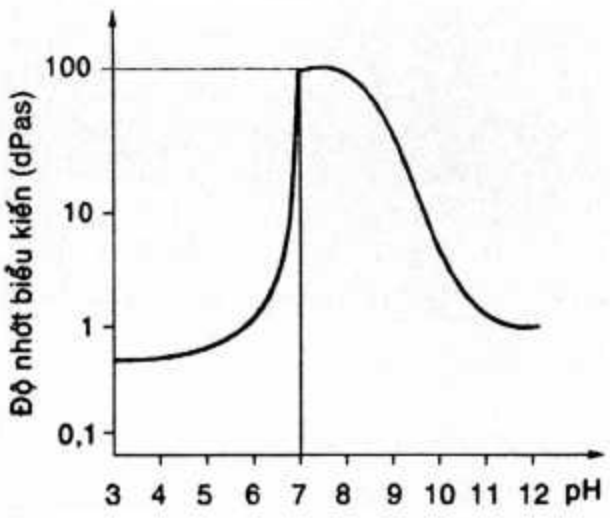
1- Xác định chỉ số dẻo: lấy những viên bi đất sét (đường kính D khoảng $45 \div 50mm$), đặt trên máy đo, nén bằng tải trọng G cho tới khi có vết nứt, đo lại đường kính d của viên bi, tính chỉ số dẻo P theo công thức:

$$P = (D - d)\frac{G}{D}$$

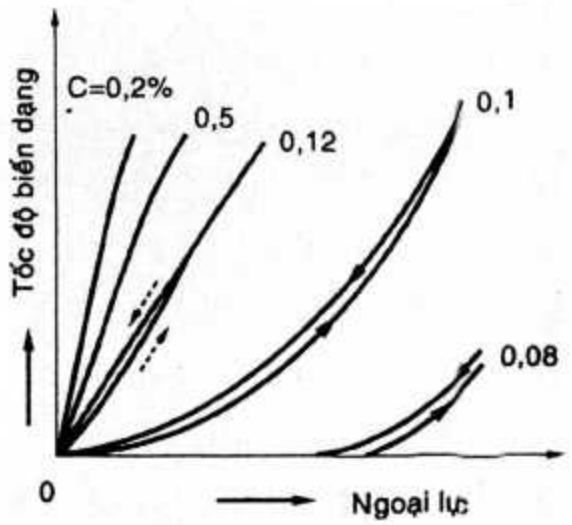
2- Xác định độ dẻo bằng cảm quan: giới hạn trên là giới hạn mà khối đất dẻo không dính vào tay hoặc dính vào máy; giới hạn dưới là giới hạn mà đất sét không thể vê thành dây được. Lượng nước giữa hai giới hạn này được gọi là chỉ số dẻo.

2.4 CÁC TÍNH CHẤT CỦA HUYỀN PHÙ ĐỔ RÓT

Một số sản phẩm gốm sứ thường được tạo hình bằng phương pháp đổ rót. Hỗn hợp phối liệu dạng huyền phù (hệ pha rắn phân tán trong pha lỏng) được đổ rót vào khuôn thạch cao, hoặc các khuôn chất dẻo. Pha rắn có đất sét hoặc không có đất sét. Tính chất của huyền phù phụ thuộc vào lượng nước, kích thước và hình dạng hạt, trạng thái của các chất hấp phụ lên bề mặt hạt. Các hạt dạng đối xứng dễ chảy hơn, các hạt mịn dễ bị kết tụ tạo lỗ xốp làm giảm tính chảy. Mức kết tụ do tính chất bề mặt và kích thước hạt quyết định.



Hình 2.7 *Độ nhớt biểu kiến huyền phù nước α-Al_2O_3 phụ thuộc pH*



Hình 2.8 *Tính chất cơ lý huyền phù đất sét - nước, phụ thuộc hàm lượng Na_2CO_3*

Hạt có kích thước < $1\mu m$ rất khó bị kết tụ, dễ hiểu tại sao đất sét luôn là thành phần quan trọng của huyền phù. Huyền phù đổ rót được coi là tốt khi giới hạn dòng nhỏ hoặc coi như bằng không,

độ chảy tốt với lượng nước là ít nhất. Huyền phù đất sét thường có dạng như chất lỏng bất thường, không khác quá so với chất lỏng Newton (H.2.8).

Huyền phù đổ rót cần có độ linh động cao (độ nhớt nhỏ) để dễ tạo hình trong khuôn, nhất là khi khuôn có hình dạng phức tạp. Trong một số tài liệu, có khái niệm độ nhớt biểu kiến, đại lượng này được định nghĩa cho điểm bất kỳ trên hình 2.7 như là tỷ số giữa lực trượt và tốc độ biến dạng ở điểm đã cho. Khái niệm này được dùng nhiều trong thực tế kiểm tra chất lượng huyền phù. Với huyền phù dãn nở và giả dẻo có cùng độ nhớt biểu kiến lực trượt tương ứng với giao điểm các đường cong trên hình 2.7.

Sự sánh (thixotropy) là tính chất đặc biệt của huyền phù hệ đất sét-nước: khi lưu giữ ở trạng thái tĩnh, huyền phù bị sánh sệt lại, độ linh động giảm. Khi khuấy, huyền phù lại có độ linh động bình thường.

Sự sánh thể hiện quan hệ độ nhớt và giới hạn dòng thay đổi theo thời gian. Trong hệ đất sét, nước, nguyên nhân do chuyển đổi ngược sol-gel. Các khoáng sét (như montmorillonite) có dạng tấm lục giác, dễ xếp lớp tiếp xúc mặt, sít chặt từng khối. Khi có tác động cơ học (khuấy trộn) các lớp bị phân tách, sắp xếp hỗn độn trong huyền phù. Các tính chất cơ lý của huyền phù đổ rót được điều chỉnh bởi một lượng nhỏ chất điện giải thích hợp. Các chất này làm phân rã (chống kết tụ) và do đó, làm giảm giới hạn dòng.

Tác dụng chống kết tụ còn nhờ sự trao đổi ion trên bề mặt hạt. Các tinh thể của các khoáng đất sét có các ion như Ca^{2+} và Mg^{2+} mang điện tích trên bề mặt, bị trung hòa bởi các điện tích trái dấu. Các ion này còn có khả năng trao đổi với kim loại kiềm, ví dụ: $Ca^{2+} \rightleftharpoons 2Na^{+}$. Sự trao đổi ion Ca^{2+} bởi các ion hóa trị nhỏ hơn, làm tăng chiều dầy lớp bề mặt có tác dụng ngăn cản khả năng xích lại gần nhau của các hạt đất sét. Xuất hiện huyền phù bền vững với giới hạn dòng nhỏ gần giống với chất lỏng Newton.

Ví dụ về biến đổi tính chất cơ lý, ta có thể thấy trên hình 2.8. Trong đó, tốc độ biến dạng được đo bằng thiết bị đo độ nhớt khi lực tác dụng giảm. Khi tăng hàm lượng Na_2CO_3 xuất hiện dấu hiệu chất lỏng dãn nở, điều này không phát hiện được khi tạo hình, do tốc độ biến dạng và lực tác dụng nhỏ.

Người ta dùng chất điều chỉnh là muối của các cation hóa trị 1 như: NH_4OH, Na_2CO_3, $NaAlO_2$, Na_2SiO_3, $NaPO_3$... Các ion tác dụng với Ca^{2+} và Mg^{2+} tạo sản phẩm không tan có ưu điểm hơn (ví dụ: $Ca^{2+} + Na_2CO_3 = 2Na^+ + CaCO_3$).

Tác dụng làm bền huyền phù của các chất tùy thuộc vào cả khả năng hạt đất sét hấp phụ các anion, cũng như sự tạo lớp màng nước bền vững trên bề mặt, để ngăn cản sự kết tụ. Các chất với tác dụng như vậy thường là tác dụng với anion tạo chất cao phân tử, gọi là chất bảo vệ keo. Ví dụ, thủy tinh nước (Na_2SiO_3). Cũng có thể dùng tổ hợp các chất bảo vệ như Na_2CO_3+Na_2SiO_3 (soda và thủy tinh nước). Các chất bảo vệ keo thương mại thường là các hợp chất polyme hữu cơ, cùng có thể dùng những hợp chất tự nhiên như tananh, albumil (từ lòng trắng trứng)...

2.5 CÁC PHƯƠNG PHÁP TẠO HÌNH

Để có được sản phẩm với hình dạng và tính chất cần thiết, cần tiến hành quá trình tạo hình. Với các sản phẩm silicat, quá trình tạo hình có thể phân thành những phương pháp cơ bản như sau:

1- Tạo hình trước khi nung: bán thành phẩm được tạo hình từ nguyên liệu dạng bột, sấy, rồi đem nung tạo độ bền cần thiết cho sản phẩm. Đây là quá trình đặc trưng với các sản phẩm gốm, sứ.

2- Với các sản phẩm thủy tinh: quá trình tạo hình được thực hiện khi thủy tinh nóng đang giảm dần nhiệt độ và độ nhớt tăng (nhiệt độ tạo hình tương đối cao 900 ÷ 1100°C, thủy tinh ở trạng thái biến mềm). Các sản phẩm VLCL đúc rót, răng sứ, gốm thủy tinh có thể được tạo hình theo phương pháp này.

3- Tạo hình kiểu đúc bê tông: hỗn hợp chảy được đổ vào khuôn, sản phẩm được tách khỏi khuôn sau quá trình phản ứng hóa học dẫn tới sự đóng rắn (khác với đúc hỗn hợp nóng chảy). Đây là quá trình tạo hình đặc trưng cho các sản phẩm xi măng nhưng cũng được dùng tạo hình sản phẩm gốm đặc biệt, chất kết dính thường dùng là chất hữu cơ.

Các vật liệu gốm và thủy tinh rất giòn, không có khả năng biến dạng dẻo, khả năng chống mài mòn cao nên cần hạn chế những gia công cơ học thông thường như nén, mài, tiện, nguội... khi sản phẩm ở trạng thái đã kết khối rắn.

Các phương pháp tạo hình gốm sứ có thể phân loại như sau:

1- Tạo hình từ huyền phù đổ rót

- Từ huyền phù 40 ÷ 50% nước (các sản phẩm dùng nguyên liệu đất sét) rót vào khuôn xốp, như thạch cao hoặc chất dẻo....
- Từ hỗn hợp với chất kết dính nhiệt dẻo (vào khuôn kim loại): đổ rót nóng với áp suất 0,4 ÷ 0,6*MPa*; hoặc phun với áp suất 20 ÷ 80*MPa*.

2- Tạo hình dẻo với độ ẩm 25 ÷30% nước hoặc chất tạo dẻo hữu cơ

- Đùn (hoặc nén) trên máy, áp suất 1,5 ÷ 3*MPa*
- Xoay (23 ÷ 27% nước): xoay tay hoặc xoay máy.

3- Ép

- Từ hỗn hợp bột khô hoặc hơi ẩm (4 ÷ 15% nước), nhiều trường hợp với chất tạo dẻo hữu cơ suất 20 ÷ 200*MPa*, hoặc có thể tới 500*MPa* khi ép thủy tĩnh.
- Ép dẻo: từ khối đất dẻo (15 ÷ 25% nước; 3 ÷ 15*MPa*)
- Ép nóng: tăng áp lực ở nhiệt độ cao.
- Thổi ép hoặc ép rung
- Tạo hình bằng sóng áp suất

Cắt gọt bán sản phẩm (mài, phay, tiện): do các gốm rất dòn và cứng, nên các phương pháp này ít dùng. Chỉ áp dụng với một số quá trình đặc biệt, hoặc với những vật liệu mới đòi hỏi mức chính xác cao về kích thước sản phẩm. Phương pháp này phổ biến với các sản phẩm gốm sứ kết cấu, cần kích thước chính xác.

2.5.1 Đổ rót

Dùng huyền phù đổ rót vào khuôn thạch cao là một phương pháp rất phổ biến trong công nghệ gốm. Đây là phương pháp thích hợp với hầu hết các sản phẩm có đất sét như thành phần chính trong sản phẩm, người thợ chỉ cần có tay nghề phổ thông, không đòi hỏi trang bị phức tạp.

Huyền phù được rót vào khuôn bằng thạch cao, sau một thời gian nhất định, có thể tạo hình theo hai cách:

1- Rót hồ thừa ra khỏi khuôn (gọi là phương pháp đổ rót có hồ thừa, mộc rỗng hoặc mộc không có lõi).
2- Để nguyên cho tới khi có thể tạo thành mộc (đổ rót không có hồ thừa, mộc có lõi).

Phần huyền phù sát khuôn bị hút nước, do lực mao dẫn từ các lỗ xốp trong khuôn hoặc do phản ứng hóa học của khuôn thạch cao:

$$CaSO_4.0,5H_2O + 1,5H_2O_{\text{(từ huyền phù)}} = CaSO_4.2H_2O$$

Huyền phù bị hút nước tạo lớp mộc trở nên đủ bền vững ở trạng thái dẻo, khô dần, co lại và có thể tách khỏi khuôn.

Chiều dày lớp sản phẩm khô có thể tính theo công thức:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{\Delta p}{2kx} \Rightarrow x = \left(\frac{t.\Delta p}{k}\right)^{1/2}$$

trong đó: Δp - áp suất mao dẫn

k - hằng số phụ thuộc độ nhớt và độ xốp khuôn

t - thời gian; x - chiều dầy lớp mộc.

Tốc độ tạo mộc của một huyền phù phụ thuộc số lượng và độ lớn lỗ xốp trong khuôn, bởi vì:

$$\Delta p = \frac{2\gamma.\cos\theta}{r}$$

trong đó: γ - sức căng bề mặt

θ - góc thấm ướt giữa hai pha

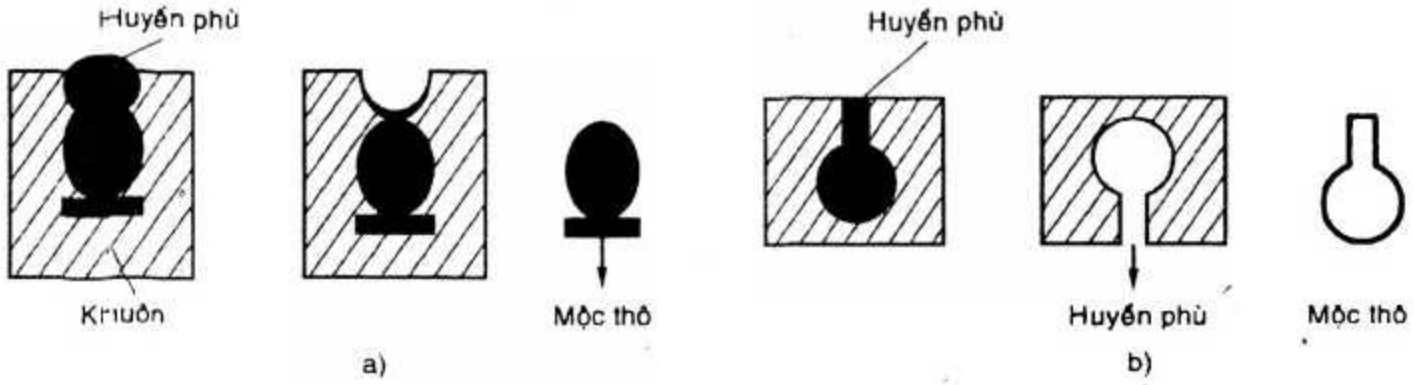
r - bán kính lỗ xốp.

Vì những lý do trên, vấn đề cấu trúc lỗ xốp và khả năng khống chế nó luôn có ý nghĩa. Sức căng bề mặt γ của huyền phù phụ thuộc độ bền của huyền phù. Huyền phù bền dễ cho mộc bền, chặt hơn. Phương pháp đổ rót vẫn có thể dùng với hệ hạt tương đối thô, như VLCL sammot, các gốm từ hệ oxit nguyên chất như: Al_2O_3, ZrO_2, các loại cacbid... Vấn đề cần thiết là chọn được chất lỏng tạo huyền phù thích hợp.

Khi tạo hình sản phẩm gốm sứ, các hạt trong mộc có thể sắp xếp định hướng (nguyên liệu lẫn mica, vật liệu gầy hạt thô, nguyên liệu có sợi...) do đó sẽ co không đều khi sấy và nung, làm biến dạng không đều, giảm độ bền của mộc.

Vật liệu làm khuôn phổ biến nhất là thạch cao, bởi tương đối rẻ, không cần thiết bị phức tạp, không cần công nhân lành nghề, mà vẫn đảm bảo năng suất cao, tạo được sản phẩm hình dạng rất phức tạp. Tuy vậy, khuôn thạch cao có số lần sử dụng không cao (50 ÷ 100 lần, ở Việt Nam chỉ 20 ÷ 30 lần), chất lượng bề mặt thấp, mộc có độ co lớn, không chính xác về kích thước, cần mặt bằng rộng.

Trong công nghệ hiện tại, người ta đã dùng khuôn từ những vật liệu khác, như gốm xốp, hoặc phổ biến hơn là cao su, polyme xốp. Các khuôn từ polyme có độ bền cơ lớn, cho phép đổ rót dưới áp lực cao, có thể sử dụng nhiều lần (có thể tới 20000 ÷ 30000 lần), nhưng còn khá đắt, khó thay đổi mẫu mã do đòi hỏi công nghệ cao.



Hình 2.9 *Phương pháp đổ rót*
a) Không hồ thừa; b) Có hồ thừa

Khi sử dụng, khuôn thạch cao hút nước, độ ẩm tăng dần (tới 18%), cần sấy khuôn để sử dụng lại. Có thể sấy tự nhiên (phơi nắng) hoặc nhân tạo trong các thiết bị sấy. Nhiệt độ sấy khuôn thạch cao ẩm khoảng 100°C, khi độ ẩm khuôn dưới 5% nhiệt độ sấy không nên quá 60°C, để tránh sự phân rã khuôn.

Đổ rót với áp suất cao, đổ rót chân không là những kỹ thuật mới được áp dụng. Trong phương pháp này, huyền phù đổ vào khuôn với áp lực lớn, hoặc tạo chênh lệch áp suất bằng chân không. Nhờ vậy tốc độ tạo mộc tăng nhanh, giảm độ co khi sấy. Để tăng tốc độ tạo mộc, còn có thể tăng nhiệt độ huyền phù hoặc dùng phụ gia giảm độ nhớt của huyền phù.

Một huyền phù đổ rót được coi là tốt khi thỏa mãn những điều kiện sau:

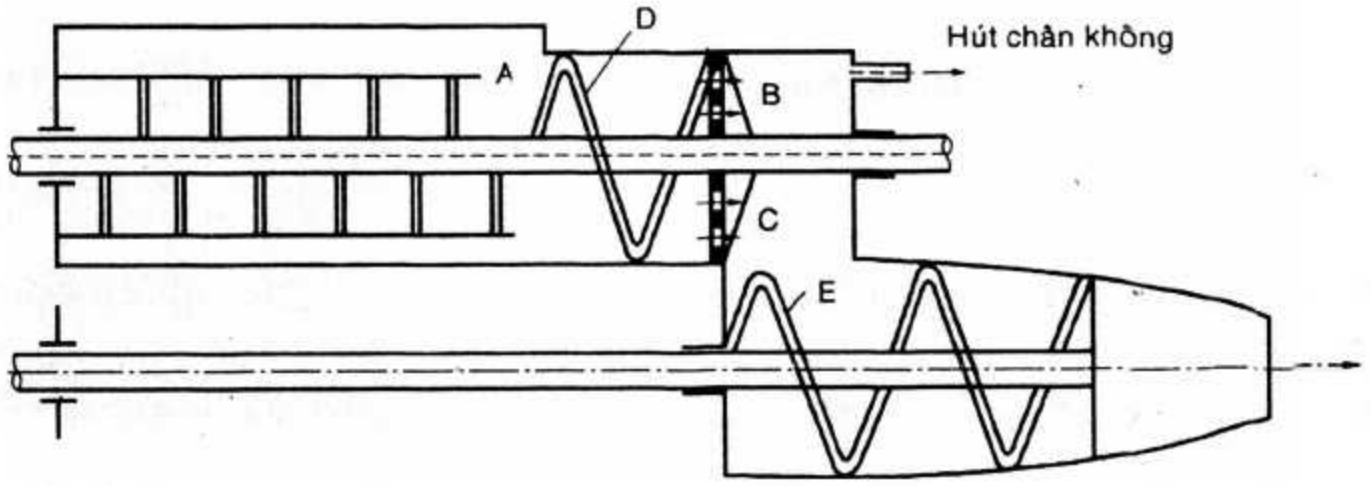
- Độ nhớt đủ lớn để đảm bảo chảy vào những vị trí phức tạp của khuôn.
- Không làm bẩn bề mặt sản phẩm, tạo chất lượng sản phẩm cao.
- Có tốc độ lắng đọng thấp.
- Đảm bảo khả năng tách mẫu nhanh.
- Ít co khi sấy và độ bền cơ cao trong các công đoạn sau.
- Huyền phù bền, không có bọt khí.

Trong thực tế, người ta cần khống chế các thông số như độ nhớt hay độ linh động của hồ, tỷ trọng hồ, độ sánh (thyxotropy) và tốc độ bám khuôn.

2.5.2 Tạo hình dẻo

Tạo hình dẻo là phương pháp cổ xưa và cơ bản nhất trong kỹ thuật gốm, kể từ những sản phẩm tạo hình bằng tay (nặn, xoay tay, in trên khuôn...) tới công nghệ tự động hóa hiện đại.

Phối liệu phải đồng nhất hóa. Mức độ đồng nhất phối liệu tùy theo yêu cầu sản phẩm. Phối liệu sau khi tách nước từ máy ép khung bản được luyện trộn trong các máy lento, đôi khi kết hợp hút chân không để tăng độ đồng nhất, nâng cao các tính năng cơ lý của mộc. Hình 2.10 là sơ đồ nguyên tắc máy ép trộn lento.

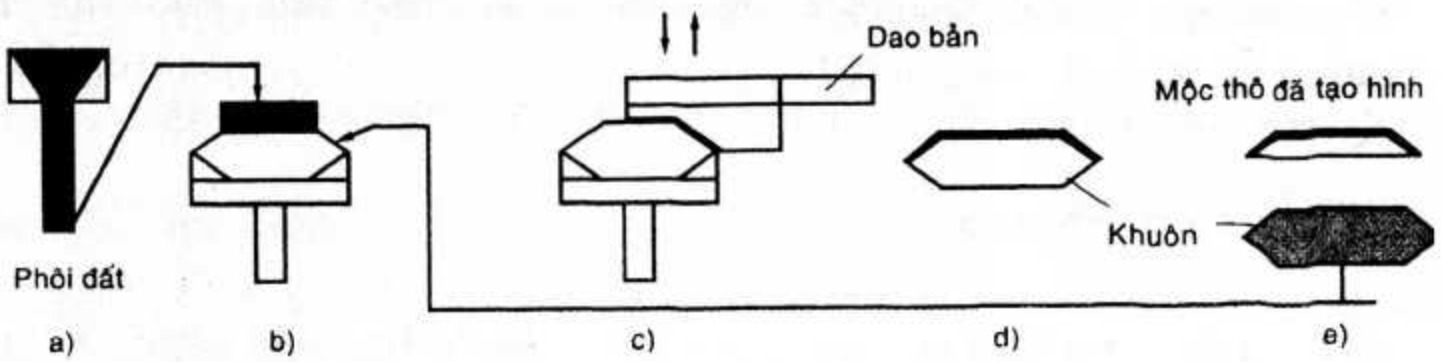


Hình 2.10 *Sơ đồ máy ép lento có hút chân không*

Đất dẻo được cho vào buồng A, đánh đều bằng các răng trên trục. Sau đó, đất được đẩy vào buồng C, qua tấm chắn B. Trong buồng C, có bộ phận hút chân không. Đất được đẩy ra ngoài nhờ vít xoắn D. Đất được đẩy ra khỏi máy nhờ vít E. Nếu ở đầu máy lắp bộ phận định hình (đầu ó), đất có thể được cắt thành hình dạng cần thiết. Nếu không, ta có khối đất hình trụ, ủ trong kho 7 ÷ 10 ngày hoặc lâu hơn nhằm tăng độ đồng nhất. Sau đó dùng tạo hình những sản phẩm có yêu cầu kỹ thuật và hình dạng phức tạp hơn.

Ủ là quá trình lưu giữ đất dẻo ẩm trong kho ở nhiệt độ và độ ẩm thích hợp trong thời gian nhất định. Trong thời gian ủ, nước sẽ khuếch tán đều làm cho khối đất dẻo có độ đồng nhất cơ lý và hóa. Nhiều tài liệu nhấn mạnh cả vai trò phản ứng sinh hóa của các vi sinh vật trong đất sét khi ủ. Nếu đúng kỹ thuật, thời gian ủ càng lâu, đất càng đồng nhất, độ dẻo càng tăng. Nhờ vậy, có thể tạo hình sản phẩm chất lượng hơn.

Sơ đồ tạo hình bằng bàn xoay máy như hình 2.11.



Hình 2.11 *Sơ đồ nguyên tắc phương pháp tạo hình dẻo bằng bàn xoay với dao bản*

H.2.11a: đất sét đùn từ máy lento ra và cắt khúc vừa đủ phôi tạo hình

H.2.11b: đất sét với lượng vừa đủ được đặt lên bàn xoay

H.2.11c: bàn xoay xoay quanh trục đứng, dao bản hạ dần xuống vị trí cần thiết; do bị dao bản ép dần cùng với khuôn quay, đất mộc bị ép chặt vào khuôn và có hình dạng tương đương với hình dạng của dao và khuôn

H.2.11d: dao bản về vị trí ban đầu, khuôn và mộc đã thành hình được tháo ra

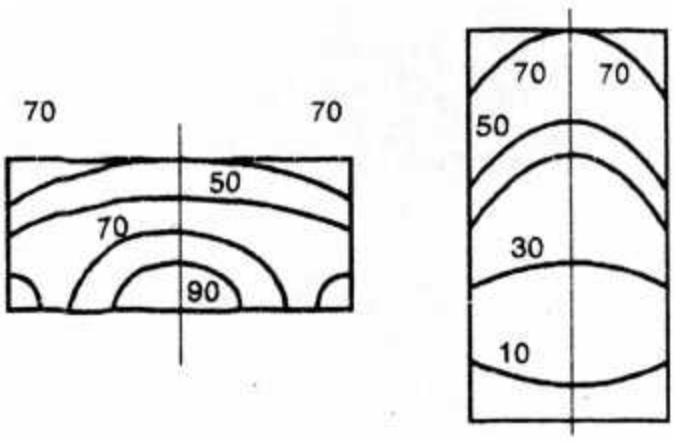
H.2.11e: mộc được tháo rời khuôn, trả khuôn về vị trí bàn xoay. Lặp lại quá trình.

Với quá trình thủ công, người ta luyện đất dẻo bằng chân tay. Bàn tay khéo léo của người thợ thay thế cho dao bản và khuôn. Người thợ dùng tay vuốt khối đất dẻo trên bàn xoay thành hình dạng mong muốn. Bàn xoay được xoay bằng tay,chân hoặc động cơ.

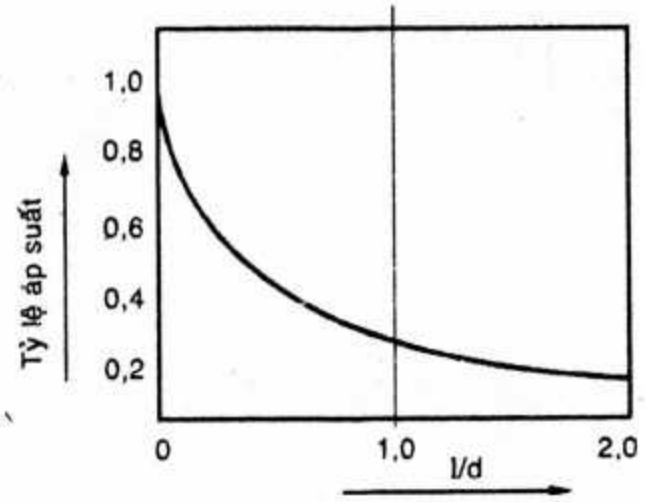
2.5.3 Tạo hình bằng phương pháp ép

Các phương pháp tạo hình kể trên đều có độ ẩm mộc rất lớn (đổ rót từ 35 ÷ 40% ẩm trở lên, tạo hình dẻo từ 18 ÷ 25% ẩm trở lên), làm độ co khi sấy và nung rất lớn, mộc không ổn định hình dạng, kích thước. Với phương pháp ép (từ 4 ÷ 12% ẩm hoặc ít hơn), sẽ khắc phục được nhược điểm này.

Tạo hình ép thường dùng với các sản phẩm có dạng phẳng, đều, tỷ lệ giữa chiều cao và đường kính không lớn quá. Đây là phương pháp dễ tự động hóa, tăng năng suất và hiệu quả lao động. Khuôn ép bằng thép hoặc các hợp kim đặc biệt, hoặc các loại gốm có độ bền cơ cao...

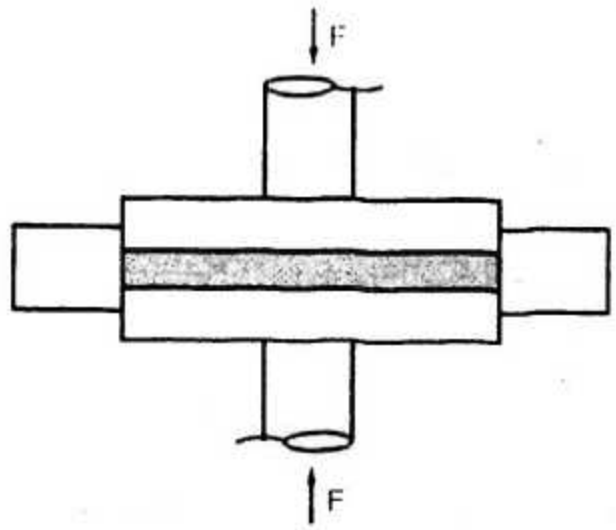


Hình 2.12 *Ví dụ về các lớp áp suất trong mẫu ép*



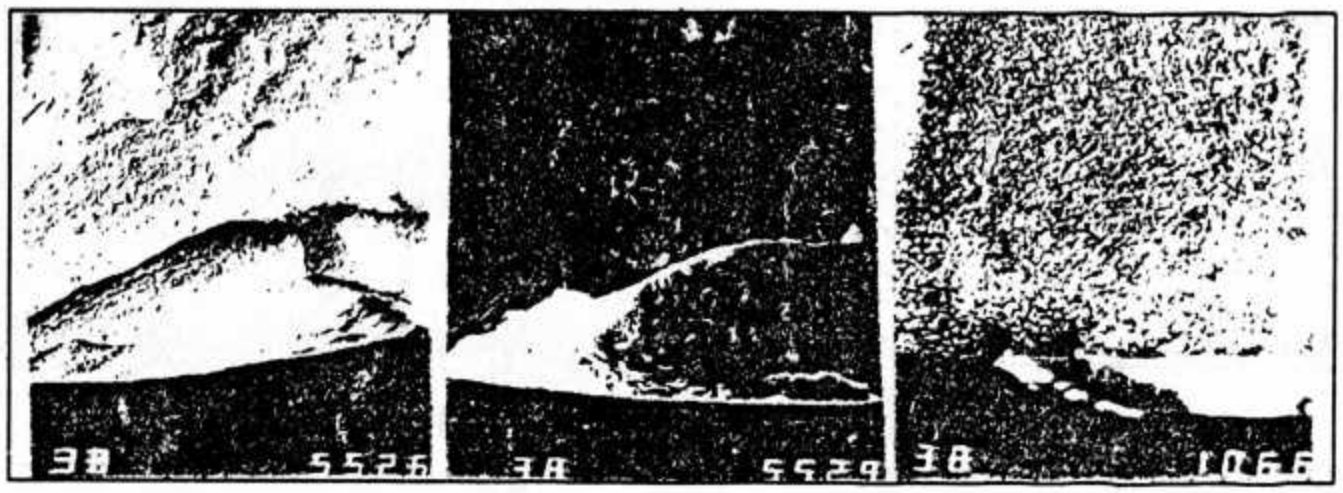
Hình 2.13 *Tỷ lệ áp suất và tỷ lệ l/d của mẫu ép bột kim loại*

Hỗn hợp nguyên liệu với độ ẩm thích hợp nén ở áp suất 20 ÷ 60*MPa*. Các gốm kỹ thuật có thể ép ở áp suất cao hơn. Về nguyên tắc, khi ép người ta cố gắng ép ở áp suất cao nhất có thể nhằm ép sát các hạt nguyên liệu, tạo điều kiện tốt cho phản ứng pha rắn và kết khối khi nung. Nhưng áp suất ép cao làm mất độ đồng nhất, tạo sự phân lớp trong mẫu ép, giảm độ bền cơ của sản phẩm sau khi nung. Sản phẩm dễ bị phá hủy ở vị trí phân lớp khi ép. Áp lực ép bị giới hạn bởi biến dạng dẻo hoặc lực ma sát giữa các hạt vật liệu. Nếu vật liệu lẫn những nguyên liệu có hướng như mica, phương pháp ép có thể không thích hợp do dễ tạo phân lớp trong vật liệu khi ép. Có thể dùng phương pháp ép hai phía. Áp lực ép được tạo từ hai phía đồng thời nhờ vậy giảm chênh lệch về áp lực trong mẫu ép (H.2.14).



Hình 2.14
Sơ đồ nguyên lý ép hai chiều

Khi ép, ngoài ma sát giữa các hạt vật liệu và giữa vật liệu và khuôn ép làm ảnh hưởng tới áp lực ép, lượng không khí lẫn trong đất khi ép cũng làm cho mẫu ép không đồng nhất, thậm chí tạo lỗ bọng trong mẫu ép. Để làm lực ép trong mẫu đồng đều hơn, người ta dùng phương pháp ép hai cấp. Cấp đầu tiên ép chậm với áp suất nhỏ để loại bớt không khí ra ngoài, sau đó mới ép ở áp lực cao dần.



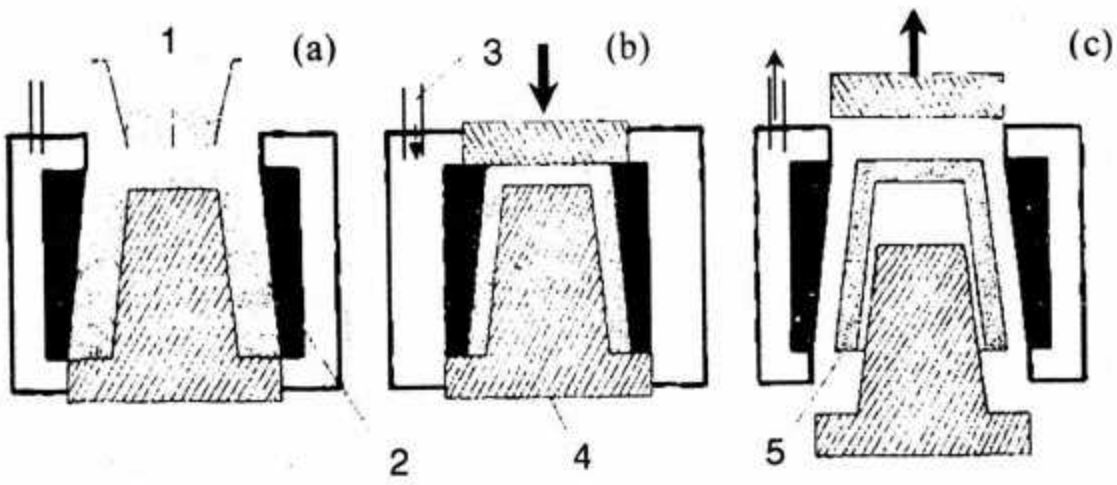
a) b) c)

Hình 2.15 *Mặt cắt các mẫu ép bột Al_2O_3 ở những áp suất khác nhau. Độ bền uốn của mẫu có lực ép thích hợp (20MPa) cho độ bền cơ cao nhất (c)*

Để tăng áp lực ép, đôi khi phải đưa thêm vào phối liệu các chất hữu cơ tăng độ dẻo, tăng độ linh động của bột ép, bôi trơn khuôn khi ép...

Phương pháp ép có áp lực đồng đều nhất là phương pháp ép đẳng áp thủy tĩnh. Phương pháp dựa trên nguyên lý lực truyền đồng đều theo mọi phương trong môi trường chất lỏng. Phương pháp này thường áp dụng trong những trường hợp đặc biệt, khi cần sự đồng đều áp lực nén trong mẫu.

Sơ đồ nguyên lý được chỉ ra trong hình 2.16.



1- bột cần ép; 2- khuôn đàn hồi; 3- chất lỏng; 4- khuôn cứng; 5- mộc

Hình 2.16 *Sơ đồ nguyên tắc ép đẳng áp thủy tĩnh*

a) Đổ đất vào khuôn; b) Bơm nước để nén; c) Tháo khuôn

Mẫu nén khi đó được đặt trong khuôn cao su đàn hồi và lực tác dụng lên mẫu qua môi trường lỏng. Nhờ sự truyền áp lực qua chất lỏng đồng đều theo mọi phương, lực nén mẫu sẽ rất đồng đều. Trên hình 2.16, bột phối liệu 1 được đổ vào khuôn 2. Khuôn có thành cao su và phần đế cứng kim loại. Khi ép, ngoài áp lực do trục ép tác dụng còn có lực ép do áp lực chất lỏng được bơm vào không gian giữa lớp khuôn cao su và khuôn kim loại 3. Khi ép xong, trục ép dần dần thôi tác dụng, đồng thời từ từ xả chất lỏng khỏi khuôn. Do chất lỏng truyền lực đều theo mọi phương, mộc 5 không có ứng suất cơ hoặc ứng suất cơ rất nhỏ, chất lượng mẫu ép rất cao.

Trong công nghệ hiện đại, các sản phẩm vật liệu chịu lửa cao cấp, các vật liệu kết cấu từ SiC, $SiMo_2$, Al_2O_3 tinh khiết, cordierite... thường dùng kỹ thuật ép đẳng áp thủy tĩnh để tạo hình sản phẩm mộc.

2.6 GIA CÔNG NHIỆT SẢN PHẨM

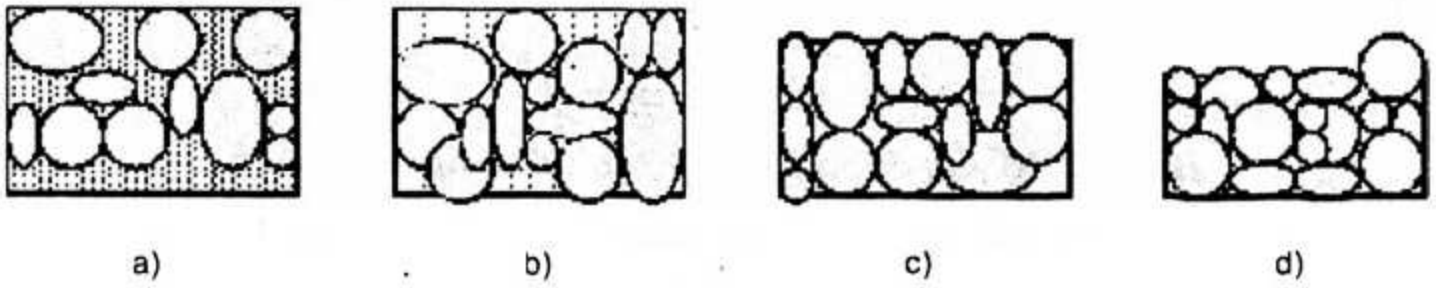
2.6.1 Sấy

Sản phẩm gốm sứ sau khi tạo hình được gọi là mộc. Sản phẩm mộc có độ ẩm tương đối cao, phải sấy để loại nước. Mục đích sấy là loại nước liên kết lý học sao cho nhanh nhất, làm độ bền cơ sản phẩm mộc tăng mà không bị biến dạng hoặc nứt vỡ ngoài mong muốn. Phương thức sấy có thể là sấy tự nhiên hoặc sấy cưỡng bức. Trong công nghệ, có thể thực hiện sấy và nung trong cùng một thiết bị (lò nung). Khi đó, cần phân biệt hai giai đoạn sấy và nung riêng biệt để chọn chế độ nung phù hợp.

2.6.1.1 Các dạng nước liên kết vật lý trong sản phẩm mộc

Các loại nước liên kết trong mộc gốm sứ có thể phân thành ba loại:

- Nước liên kết hóa học, không thể tách được khi sấy
- Nước liên kết lý học
- Nước tự do.



Hình 2.17 *Sơ đồ nước liên kết với các hạt vật liệu khi sấy*

Nước mô tả trong hình 2.17 là nước liên kết lý học, chưa xét tới nước trong cấu trúc, tức là nước liên kết hóa học. Ta chia quá trình tách nước khi sấy ra làm ba giai đoạn, tương ứng với các giai đoạn trong công nghệ sấy (H.2.17):

1- Nước liên kết với nhau, tạo lớp vỏ dày (H.2.17a) quanh các hạt vật liệu; khi lớp nước này bay hơi, các hạt vật liệu dịch chuyển sát dần vào nhau, vật thể co dần.

2- Vỏ nước liên kết đủ dày, tới mức các hạt vật liệu rất sát, tiếp xúc điểm hoặc tiếp xúc mặt với nhau. Nước lấp đầy không gian giữa chúng, vật liệu không co thêm khi nước bay hơi (H.2.17b).

3- Nước liên kết thành màng phim mỏng, liên kết các hạt vật liệu bởi lực hấp thụ, nước liên kết dạng này chỉ bị loại cuối giai đoạn sấy, do liên kết rất bền (H.2.17c, d).

2.6.1.2 Chế độ sấy

Tương ứng với ba dạng nước liên kết trên là ba giai đoạn sấy:

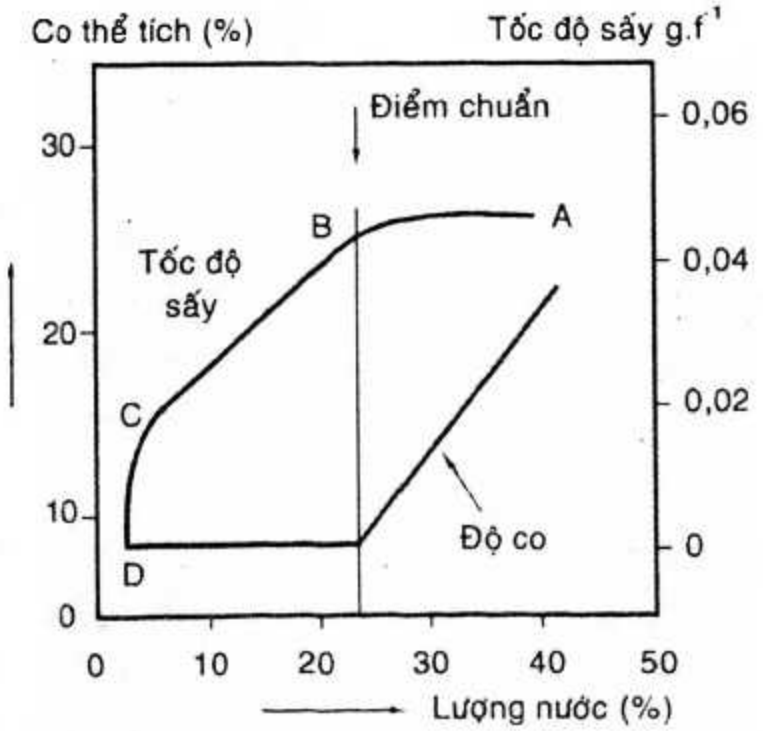
1- Gia nhiệt

2- Giai đoạn tốc độ sấy không đổi

3- Giai đoạn tốc độ sấy giảm.

Trong thực tế, có thể coi giai đoạn 1 và 2 như một.

Hỗn hợp ban đầu có độ ẩm tương đương với điểm A (H2.18). Trong giai đoạn đầu, tốc độ bay hơi nước từ bề mặt tương đương với tốc độ dẫn ẩm từ trong lòng vật liệu, do đó tốc độ sấy không đổi. Trong giai đoạn này, nhiệt độ mộc không tăng nhưng bị co do lực mao dẫn trong lỗ xốp mộc. Quá trình tiếp tục cho tới điểm B, được gọi là điểm tới hạn.



Hình 2.18 *Đường cong sấy của các sản phẩm gốm*

Tại điểm tới hạn, có thể coi là thời điểm các hạt vật liệu bắt đầu tiếp xúc với nhau, tốc độ sấy giảm. Lúc này tốc độ bay hơi từ bề mặt lớn hơn tốc độ dẫn ẩm từ trong lòng vật liệu, nhiệt độ vật liệu bắt đầu tăng (tốc độ sấy là lượng hơi nước thoát ra trên một đơn vị bề mặt trong một đơn vị thời gian. Tốc độ sấy phụ thuộc những yếu tố như: nhiệt độ, độ ẩm và vận tốc tác nhân sấy; hình dạng, kích thước sản phẩm...). Đây là giai đoạn rất nhạy cảm của quá trình sấy.

Do tốc độ dẫn ẩm chênh lệch, dẫn tới hiện tượng bề mặt khô hơn, co lại, trong lòng vật liệu ẩm hơn, chưa co. Như vậy, sự co

không đồng đều làm xuất hiện ứng suất cơ do chênh lệch độ ẩm. Khi ứng suất cơ đủ lớn, có thể làm mộc bị biến dạng hoặc nứt vỡ.

Trong kỹ thuật sấy, hiện tượng sản phẩm bị biến dạng khi co, bị nứt vỡ còn do nhiều nguyên nhân khác như quá trình thoát nước ra khỏi vật liệu không đồng đều do truyền nhiệt từ tác nhân sấy, do bề mặt bị che khuất phần tựa trên giá đỡ, do ứng suất cơ còn dư khi ép tạo phân lớp trong mộc... gây ứng lực cơ học làm sản phẩm nứt hoặc biến dạng. Trong giai đoạn này phải theo dõi kiểm tra đầy đủ, tránh sấy sai quy trình kỹ thuật, mặc dù trên biểu đồ hình 2.18 khi qua điểm tới hạn B, độ co đã coi như bằng không.

Thực tế kỹ thuật có những điểm cần phải lưu ý như sau:

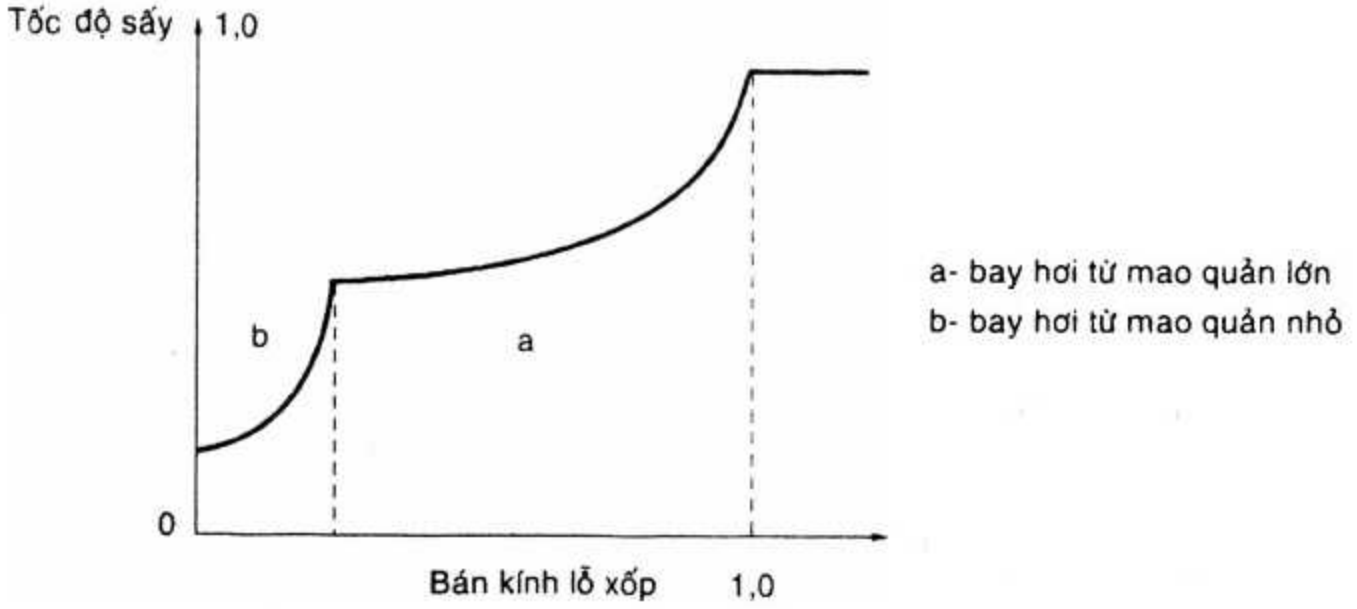
- Tốc độ bay hơi nước ngay ở giai đoạn đầu không phải như tốc độ bay hơi nước từ bề mặt tự do, các lỗ xốp bề mặt tạo lực mao dẫn làm giảm tốc độ bay hơi rất nhiều.

- Sự co xảy ra ở giai đoạn đầu không phải luôn luôn có điểm tới hạn rõ ràng như trên hình vẽ và tốc độ thoát ẩm trong giai đoạn này không phải là không đổi.

- Quá trình dẫn ẩm trong các mao quản phức tạp hơn mô hình trên đây nhiều. Ví dụ, luôn có quá trình bay hơi-ngưng tụ, nếu như lỗ xốp mao quản không bị lấp đầy pha lỏng, chênh lệch nhiệt độ có thể hơn $1°C/mm$.

- Sự dẫn ẩm không đồng đều do phân bố nhiệt độ trong mộc không đồng đều và tốc độ dẫn ẩm biến đổi theo nhiệt độ (do độ nhớt của nước trong mao quản thay đổi theo nhiệt độ. Ví dụ ở 100°C và 20°C, độ nhớt tương ứng là 0,0028 và $0,01dPa$).

Mô hình Keey: ta có thể hình dung quá trình sấy hệ có lỗ mao quản theo mô hình Keey (H2.19). Giả thiết trong hệ chỉ có hai loại mao quản, lượng ẩm giảm theo quy luật căn bậc hai của thời gian, lượng nước bay hơi cũng giảm theo quy luật tương tự. Với hệ mao quản có hai kích thước lỗ khác nhau, quá trình sấy sẽ theo ba giai đoạn, như chỉ ra trên hình 2.19. Sau khi kết thúc giai đoạn sấy không đổi, lượng nước trong các lỗ mao quản có kích thước lớn giảm nhanh hơn trong các lỗ kích thước nhỏ, cho tới một giá trị cân bằng. Giá trị cân bằng lực mao dẫn chính là tỷ số bán kính mao quản. Cho tới khi nước trong lỗ có kích thước lớn không còn và sự bay hơi ẩm trong các lỗ nhỏ giảm tốc độ.



Hình 2.19 *Mô hình sấy vật thể với hai loại mao quản (Keey, 1972)*

Sấy ẩm: tốc độ biến đổi thể tích nước còn trong vật liệu khi sấy không gây nứt sản phẩm còn có thể biểu diễn như sau:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{AK\Delta c}{\eta l}$$

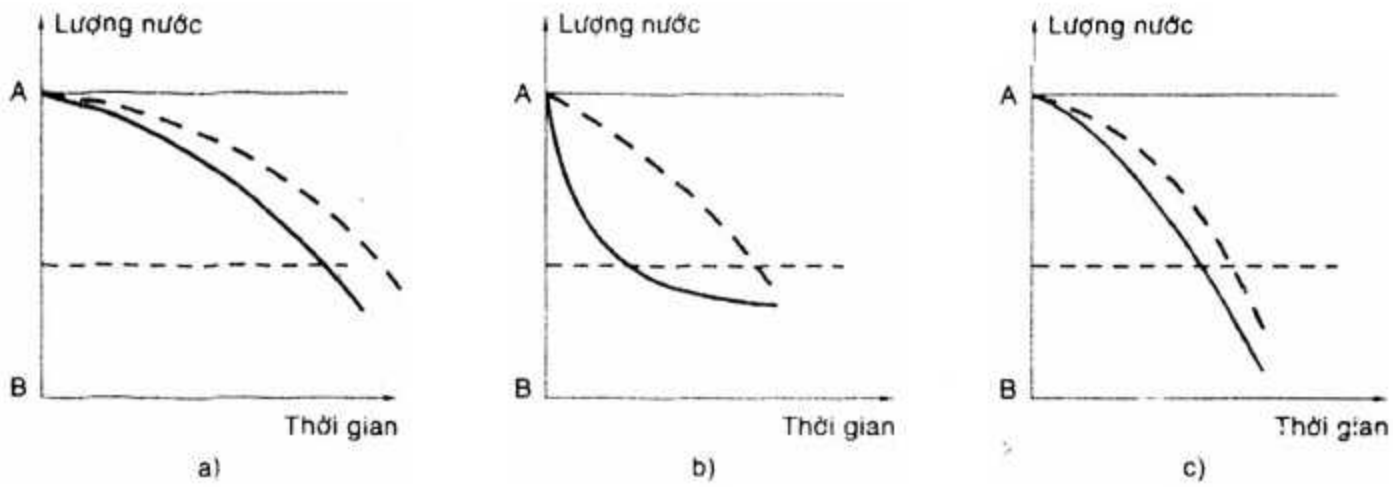
trong đó: A, K - các hằng số

η - độ nhớt của nước

Δc - chênh lệch nồng độ ẩm trên bề mặt và trong mẫu sấy

l - nửa chiều dầy mẫu, khi coi là mẫu phẳng.

Lượng nước trong mẫu và các yếu tố ảnh hưởng được giới thiệu trên hình 2.20. Từ sơ đồ trên hình 2.20 ta thấy rằng, sấy nhanh nhất khi chênh lệch độ ẩm là cực tiểu, trong kỹ thuật sấy gọi đó là quá trình sấy ẩm.



Hình 2.20 *Những khác biệt về độ ẩm khi sấy của vật liệu gốm*

a) Sấy ở nhiệt độ thấp và độ ẩm không khí cao

b) Sấy ở nhiệt độ thấp và độ ẩm không khí thấp

c) Sấy khi nhiệt độ không khí tăng và độ ẩm không khí cao. Đường liền chỉ độ ẩm bề mặt và đường rời chỉ độ ẩm trung tâm mẫu

Khi sấy ẩm ban đầu mẫu được nung nóng nhanh trong môi trường ẩm, như vậy chưa xảy ra quá trình sấy. Mục đích là làm cân bằng độ ẩm trong mẫu và môi trường. Sau đó khi độ ẩm môi trường giảm, quá trình sấy xảy ra, hơi nước có thể bay hơi đồng đều với tốc độ lớn nhất mà không làm nứt vỡ sản phẩm. Các sản phẩm gốm sứ vệ sinh có hình dạng phức tạp thường được sấy theo phương pháp sấy ẩm. Theo phương pháp này, quá trình sấy xảy ra nhanh hơn nhiều so với việc tăng nhiệt độ sấy trong không khí khô, bởi vì quá trình xảy ra nhờ giảm độ nhớt nước, đồng thời làm giảm quá trình khuếch tán nước vào trong tâm theo các mao quản, theo hướng giảm nhiệt độ.

Khi các hạt vật liệu xích lại gần như tiếp xúc với nhau, quá trình co coi như kết thúc. Nước phải dịch chuyển từ các lớp sâu hơn đi vào các lỗ xốp, theo các mao quản đi ra bề mặt bay hơi, nên tốc độ sấy giảm (đoạn BCD trên H.2.18).

Từ những khái niệm đưa ra, có thể giải thích tại sao các sản phẩm tạo hình bằng phương pháp ép có độ co khi sấy rất nhỏ, thậm chí không bị co. Lượng nước trong trường hợp này nhỏ, không đủ tạo lớp vỏ nước trên bề mặt hạt. Mặc dù vậy, cũng không thể tăng tốc độ sấy tới mức hơi tạo thành không kịp thoát ra khỏi lỗ xốp. Độ co khi sấy là đại lượng rất quan trọng trong công nghệ gốm. Với phần lớn sản phẩm từ đất sét, độ co sấy dao động trong giới hạn rất rộng 0,5 ÷ 12%. Hạt càng mịn, độ co càng lớn, vì vậy người ta phải dùng các vật liệu gầy như tràng thạch, cát, mảnh sứ vỡ trong phối liệu để giảm độ co và tăng độ bền cơ cho mộc.

Cỡ hạt càng thô, độ co khi sấy càng thấp, mộc dễ bị nứt vỡ. Hạt càng thô liên kết hạt vật liệu và lớp nước bao quanh càng yếu, lớp vỏ nước bao quanh hạt mỏng, lượng nước không lớn. Nhưng hạt càng thô, càng kém dẻo, liên kết với nhau kém, khó tạo hình. Vì vậy, luôn tồn tại mâu thuẫn: muốn giảm độ co khi sấy thì phải chấp nhận khó tạo hình, do phải dùng các cỡ hạt thô trong phối liệu. Ngoài ra như trên đã đề cập, phải chú ý tới sự nứt vỡ, biến dạng sản phẩm từ những nguyên nhân khác. Ví dụ, sự co không đều trong toàn khối dẫn tới ứng suất cơ cục bộ, làm méo sản phẩm. Nếu ứng suất cơ vượt quá giới hạn bền, sản phẩm bị nứt vỡ. Nếu sản phẩm bị biến dạng, ứng suất thường xuất hiện khi mộc còn ở trạng thái dẻo...

2.6.1.2 Chế độ sấy

Chế độ sấy tối ưu khi tốc độ sấy không đổi thường được xác định bằng thực nghiệm. Sản phẩm được sấy theo các phương pháp khác nhau, tăng nhiệt độ không khí (tác nhân sấy) hoặc tăng độ ẩm không khí. Sau những khoảng thời gian xác định, lấy mẫu đem cân để tìm độ ẩm, đo độ co và thử độ bền cơ của mẫu.

Đo độ co và lượng nước thoát ra, từ đó tính tốc độ sấy kết quả đưa vào đồ thị sấy như ở hình 2.18. Từ đồ thị, có thể xác định được lượng nước chuẩn (ứng với điểm tới hạn) mà từ đó có thể thực sự tăng tốc độ sấy. Độ nhạy khi sấy của sản phẩm là độ co tương đối khi lượng nước giảm đi 1%. Độ nhạy khi sấy còn có thể dùng hằng số K trong công thức:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{AK\Delta c}{\eta l}$$

Hoặc có thể chọn bằng hệ số thoát ẩm K_L trong công thức:

$$j = \frac{2K_L \rho.\Delta c}{l}$$

trong đó: j - mật độ dòng trong hệ xốp so với bề mặt

ρ - trọng lượng riêng vật liệu khô

Δc - chênh lệch nồng độ ẩm ở bề mặt và trung tâm (%)

l - nửa chiều dày mẫu.

Ở trạng thái tốc độ sấy không đổi, tốc độ sấy (tốc độ thoát ẩm từ bề mặt) bằng tốc độ chuyển chất lỏng giọt từ tâm tới bề mặt.

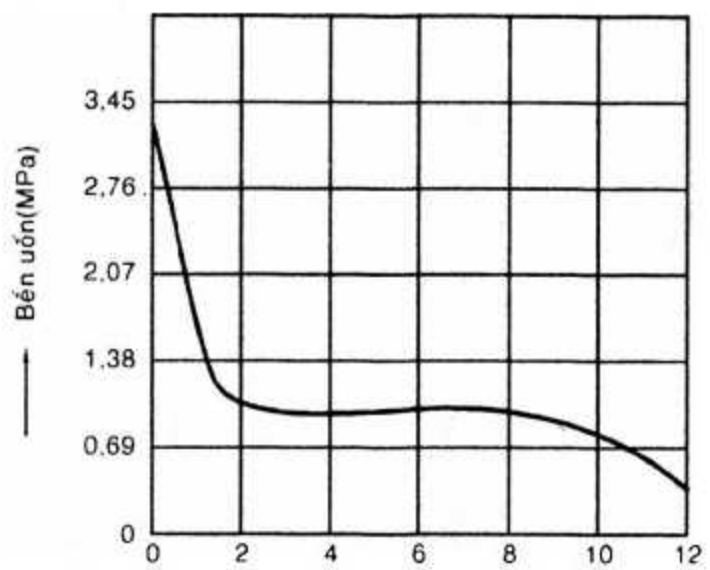
Chế độ sấy tối ưu là chế độ có tốc độ sấy cao nhất mà sản phẩm không bị cong vênh hoặc nứt vỡ (liên kết của các sản phẩm sấy từ đất sét là liên kết giữa các hạt bởi lực Van-der Van).

Sau khi sấy, mộc thô cỡ hạt mịn có độ bền cơ cao hơn mộc cỡ hạt thô, do lực kết dính hạt chủ yếu là lực ma sát và lực Van-der Van, các hạt mịn có bề mặt tiếp xúc lớn hơn sẽ bền hơn. Ngoài ra, độ bền cơ sau khi sấy còn phụ thuộc vào hình dạng hạt và khả năng liên kết trên bề mặt hạt, phụ thuộc dạng các ion hấp thụ trên bề mặt hạt (ví dụ, liên kết đất sét- Na^+ bền hơn liên kết đất sét -H^+). Độ bền cơ của mộc đất sét sau khi sấy trong khoảng $0,5 \div 10 MPa$.

Trong thực tiễn sản xuất, độ bền cơ của mộc sau khi sấy là chỉ số quan trọng cần xác định để đảm bảo quá trình gia công tiếp

sau. Hình 2.21 chỉ ra một số kết quả thực nghiệm về độ bền cơ của mộc và lượng nước ẩm.

Khi không dùng đất sét làm chất tạo dẻo để tạo hình mộc, mà dùng những chất tạo dẻo tổng hợp khác nhau, các chất tạo dẻo có thể cháy và bay hơi trước khi xảy ra những phản ứng tạo hợp chất liên kết mới, độ bền cơ học của mộc rất thấp, cần tránh sự di chuyển trong và sau khi sấy. Với các chất như vậy nên tiến hành sấy và nung trong cùng thiết bị.



Hình 2.21 *Độ bền cơ của vật xốp phụ thuộc hàm lượng nước*

Để tăng cường quá trình sấy, người ta có thể dùng các phương thức sấy khác như sấy bằng bức xạ hồng ngoại, sấy bằng dòng cao tần. Trong các phương pháp này, nhiệt độ trong mẫu sấy đồng đều nên chất lượng sản phẩm sấy cao hơn. Năng lượng điện tổn hao nhiều hơn là hạn chế chính của các phương pháp trên.

Phủ men: *sau khi sấy, với những sản phẩm tráng men, nung một lần, công đoạn tiếp theo là tráng men (xem chương 3).*

2.6.2 Nung

Nung là toàn bộ quá trình gia nhiệt sản phẩm gốm sứ với chế độ thích hợp, từ nhiệt độ thường cho tới nhiệt độ cao nhất (nhiệt độ nung) và sau đó làm nguội trong môi trường nung cần thiết. Nhờ đó, vật liệu kết khối rắn chắc, không bị biến dạng và có những tính chất cần thiết khác phù hợp yêu cầu sử dụng. Các biến đổi hóa lý quan trọng nhất xảy ra khi nung chủ yếu ở trạng thái rắn hoặc pha lỏng với độ nhớt cao, đồng thời xảy ra kết khối.

Thành phần pha trước và sau khi nung có thể thay đổi một phần hoặc thay đổi hoàn toàn, nếu xảy ra các phản ứng hóa học

đồng thời quá trình kết khối (ở trạng thái rắn hoặc có pha lỏng. Thành phần pha cũng có thể không thay đổi, vật liệu rắn chắc nhờ quá trình kết khối thuần túy. Quá trình đặc trưng với kỹ thuật sản xuất gốm từ oxit tinh khiết, carbid, nitrid, borid...

Phân biệt rõ cơ chế quá trình kết khối có ý nghĩa lớn với quá trình công nghệ gốm sứ, nhất là với những quá trình tạo nên những vật liệu mới. Nhờ đó, có thể chọn phụ gia khoáng hóa thích hợp, lựa chọn thiết bị và đề ra chế độ công nghệ hợp lý.

2.6.2.1 Chế độ nung

Chế độ nung bao gồm các khái niệm về nhiệt độ nung, tốc độ nung, thời gian nung và môi trường nung.

a- Nhiệt độ nung là nhiệt độ cao nhất cần thiết cho quá trình phản ứng và kết khối đạt mức yêu cầu mà sản phẩm không bị biến dạng ngoài mong muốn. Với các quá trình nhiệt độ cao, danh từ nung được hiểu như những quá trình gia nhiệt mà các biến đổi chủ yếu xảy ra ở pha rắn. Quá trình biến đổi chủ yếu ở pha lỏng thường được gọi là nấu, như đã nói ở trên.

Schumen đưa ra công thức tính ước lượng nhiệt độ chảy của xương sứ như sau:

$$T_c = \frac{360 + \%Al_2O_3 - RO}{0{,}228}$$

Trong đó:

$\%Al_2O_3$ - lượng oxit nhôm so với oxit silic, nghĩa là $\%\ Al_2O_3 + \%SiO_2 = 100$

RO - tổng lượng oxit kiềm thổ (%)

Theo đó, có thể ước lượng nhiệt độ nung $T_n < T_c$

Nhiệt độ nung các sản phẩm gốm thường trong khoảng:

950 ÷ 1150°C : nung các sản phẩm gốm thô như gạch, ngói xây dựng, một số loại gốm vệ sinh, gạch ốp lát...

1200 ÷ 1250°C : nung một sản phẩm bán sứ, sứ dân dụng.

1280 ÷ 1350°C : nung các sản phẩm sứ mềm, sammot...

1400 ÷ 1450°C : nung các sản phẩm sứ cứng, sứ điện, sứ kỹ thuật cao cấp...

1500 ÷ 1700°C : nhiệt độ tương đối cao, yêu cầu lò có kết cấu riêng. Thường nung các loại gốm từ oxit tinh khiết như corund, zircon, VLCL cao cấp...

b- Thời gian nung *(hoặc chu kỳ nung)*: là toàn bộ thời gian cần thiết của một chu trình nung, kể từ lúc bắt đầu nâng nhiệt độ cho tới khi lấy được thành phẩm. Thời gian nung rất khác nhau, từ một vài giờ tới hàng chục giờ, thậm chí nhiều ngày.

Xét về hiệu quả kinh tế, để tiết kiệm năng lượng, tăng năng suất, chu kỳ nung càng ngắn càng tốt. Tuy nhiên, do các điều kiện kỹ thuật khác (thời gian biến đổi hóa lý cần thiết trong phối liệu, độ bền cơ của vật nung, độ bền của lò nung, kết cấu lò...), không thể nung quá nhanh được. Trong kỹ thuật nung phải tính tới tốc độ tăng hoặc giảm nhiệt độ (nghĩa là mức thay đổi nhiệt độ trong một đơn vị thời gian) một cách thích hợp.

c- Môi trường nung: tùy yêu cầu kỹ thuật cụ thể, môi trường khí trong lò cần duy trì ở chế độ oxy hóa (dư không khí), môi trường khử (thiếu không khí) hoặc trung tính (cháy vừa hết). Ngoài ra, còn có thể có những yêu cầu đặc biệt khác như nung trong môi trường khí nitơ, nung chân không, hoặc khí trơ...

Chế độ nung bao gồm các quá trình:

1 - Nâng nhiệt độ với tốc độ (^{0}C/s) cần thiết

2 - Thời gian lưu đủ lớn ở nhiệt độ cao

3 - Quá trình giảm nhiệt độ với tốc độ cần thiết.

Những biến đổi nhiệt độ trong lò nung gián đoạn thường biểu diễn theo đường cong nhiệt độ - thời gian, với lò nung liên tục biểu diễn theo đường cong nhiệt độ - chiều dài lò. Trong tất cả các giai đoạn kể trên luôn phải chú ý tới môi trường nung phù hợp theo yêu cầu của từng loại sản phẩm (chủ yếu là ảnh hưởng tới màu sắc).

Nâng nhiệt độ: là quá trình nâng dần nhiệt độ từ nhiệt độ thường tới nhiệt độ nung. Khi nhiệt độ tăng, do nhiệt truyền không đều trong mộc xuất hiện ứng suất nhiệt (ứng suất nhiệt $\sigma = E.\alpha\Delta T$. Trong đó α là hệ số dãn nở nhiệt, E là môđun đàn hồi và ΔT là chênh lệch nhiệt độ).

Nếu gọi tốc độ tăng nhiệt độ là mức tăng nhiệt độ lò trên một đơn vị thời gian, ta sẽ thấy tốc độ tăng nhiệt cao cũng góp phần làm tăng ứng suất nhiệt trong sản phẩm nung. Cũng cần phân biệt nhiệt độ nung thông thường là nhiệt độ lò nung, mà ta có thể xác định, trong khi mối quan tâm thực sự của chúng ta là nhiệt độ mẫu nung, nói chung, rất khó xác định.

Ứng suất nhiệt do tăng nhiệt độ cần không vượt quá giới hạn bền của mộc. Trong giai đoạn này đồng thời cũng xảy ra các quá trình hóa lý như khử nước hóa học, phân hủy muối cácbonat, biến đổi thù hình, có thể xuất hiện pha lỏng... làm biến đổi thể tích riêng, gây ứng suất cơ, hạn chế tốc độ tăng nhiệt độ.

Thời gian lưu ở nhiệt độ cao: quá trình phản ứng và kết khối chủ yếu diễn ra ở nhiệt độ cao. Thời gian lưu do động học phản ứng quyết định. Nếu tăng nhiệt độ để rút ngắn quá trình nung sẽ dẫn tới phản ứng tạo pha lỏng nhiều, tạo ứng suất nhiệt khi đã có pha lỏng dễ làm biến dạng sản phẩm, hoặc làm kích thước hạt phát triển lớn hơn mức cần thiết, đó là chưa kể điều kiện kết cấu lò không cho phép nâng nhiệt độ. Nhiệt độ thấp hoặc thời gian lưu không phù hợp làm sản phẩm kết khối không tốt.

Trên biểu đồ nung thực tế, hai giai đoạn này nhiều khi không phân biệt, sẽ chỉ thấy đường cong nâng nhiệt độ với những tốc độ khác nhau, nhiệt độ nung cao nhất được thể hiện như một đỉnh nhọn trên biểu đồ nhiệt độ - thời gian.

Giảm nhiệt độ: tốc độ làm lạnh cũng bị giới hạn bởi sự tạo ứng suất nhiệt nhưng lúc này sản phẩm đã kết khối, có độ bền cơ cao nên không dễ bị phá hủy như ở giai đoạn trước.

2.6.2.2 Xác định chế độ nung

Nhiệt độ nung phải xác định bằng thực nghiệm. Chỉ số dùng để đánh giá chất lượng nung (xác định mức kết khối) thường là độ co, độ xốp, độ hút nước và đôi khi là độ bền cơ. Cũng có thể dùng các chỉ số khác, tùy thuộc vào mục đích sử dụng sản phẩm sau khi nung. Mỗi chỉ số dùng đánh giá chất lượng nung có ưu nhược điểm riêng, cần chọn chỉ số sao cho đánh giá là tốt nhất phản ánh được chất lượng sản phẩm sau khi nung.

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung tới mức kết khối, đặc trưng bởi độ co, độ xốp của một loại gốm chỉ ra trên hình 2.23. Trên các đường cong, ta có thể thấy cùng với việc giảm độ xốp là sự tăng độ co, và độ xốp đạt giá trị cực tiểu khi độ co cực đại hoặc hầu như không đổi. Hiện tượng này khá đặc trưng cho các sản phẩm sứ, bán sứ và một số sản phẩm gốm sứ cổ điển, kết khối theo cơ chế có mặt pha lỏng.

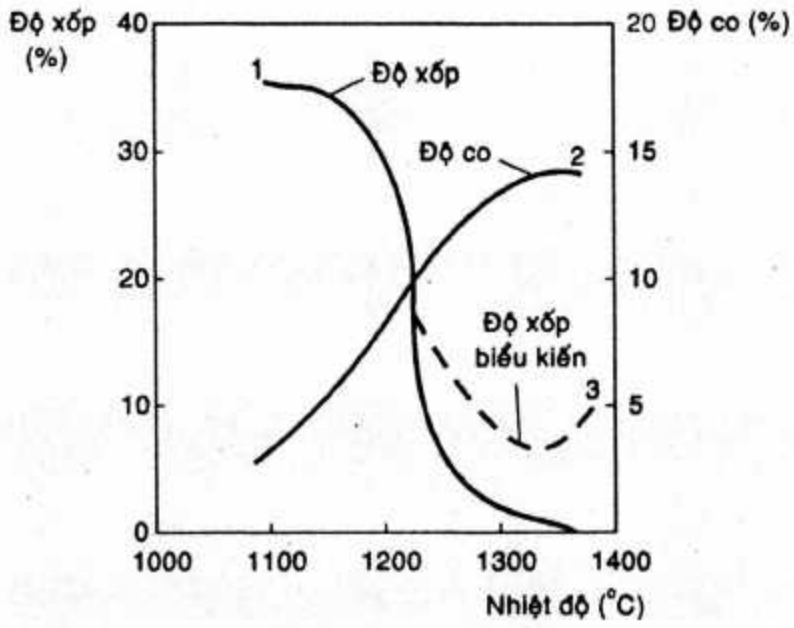
Người ta xác định nhiệt độ nung kết khối các sản phẩm sứ, bán sứ bằng thực nghiệm như sau: nung mẫu ở những nhiệt độ khác nhau, xác định độ xốp biểu kiến, đưa các số liệu thí nghiệm

lên biểu đồ nhiệt độ-độ xốp. Khoảng nhiệt độ ứng với khoảng giá trị độ xốp biểu kiến hầu như không đổi được coi là khoảng nhiệt độ nung kết khối của sản phẩm.

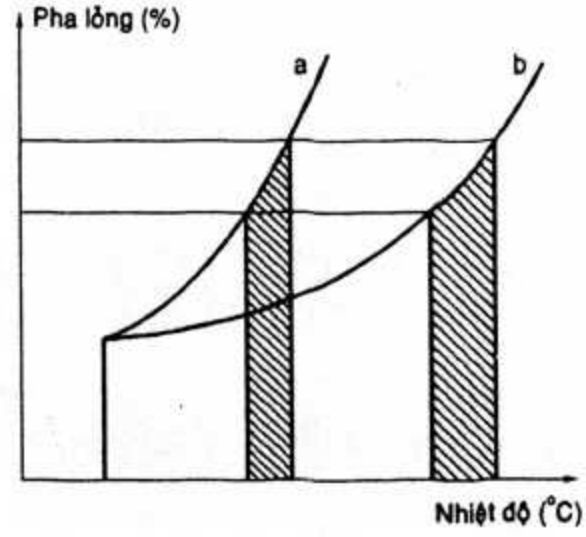
Khi nâng nhiệt độ cao hơn, độ xốp biểu kiến có thể tăng. Hiện tượng độ xốp có giá trị cực tiểu được giải thích như sau:

- Do tách khí hòa tan trong pha lỏng, hoặc khí phân hủy từ các phản ứng sinh khí (ví dụ, phản ứng khử $Fe_2O_3 \rightarrow FeO + O_2$).
- Kích thước lỗ xốp có thể tăng do trong quá trình kết khối, các lỗ xốp nhỏ tiếp xúc nhau, đồng thời có sự giảm áp suất chung trong các lỗ xốp kín.

Từ những lý do trên, sau khi vượt qua một nhiệt độ nung thích hợp, độ xốp thực có thể tăng như đường đứt đoạn 3 trên hình 2.22. Độ bền cơ của vật liệu thường sẽ giảm khi độ xốp tăng.



Hình 2.23 *Ảnh hưởng của nhiệt độ tới sự kết khối của sứ*



Hình 2.24 *Sự phụ thuộc lượng pha lỏng vào nhiệt độ nung sứ*
a) Vật liệu có khoảng kết khối hẹp
b) Vật liệu có khoảng kết khối rộng

Với các sản phẩm nung không có pha lỏng như các sản phẩm từ oxit tinh khiết (Al_2O_3, ZrO_2...), các loại nitrid, borid, silicid... giới hạn trên của nhiệt độ nung chủ yếu bị giới hạn bởi kích thước phát triển hạt. Với những sản phẩm loại này, kích thước hạt vượt quá một giới hạn nào đó, độ bền cơ giảm. Nhiệt độnung được xác định theo yêu cầu kỹ thuật sử dụng vật liệu (khoảng 0,7-0,8 T_{nc}).

Để xác định nhiệt độ nung tốt nhất, vấn đề còn giải quyết là thời gian lưu ở nhiệt độ cao là bao lâu để sản phẩm có độ kết khối cần thiết và men vừa đủ độ láng đều, bóng đẹp trên bề mặt sản phẩm, mà không vượt quá nhiệt độ cho phép.

Người ta dùng khái niệm khoảng kết khối là giới hạn nhiệt độ mà quá trình kết khối đủ nhanh mà không làm biến dạng sản phẩm. Loại sứ có khoảng kết khối rộng sẽ dễ nung hơn các loại sứ có khoảng kết khối hẹp (H.2.23). Người ta cũng dùng danh từ khoảng nhiệt độ nung theo nghĩa tương tự như khoảng kết khối. Độ chảy của men thông thường cũng phải rơi vào khoảng nhiệt độ này. Men phải chảy đều trước khi xương sứ kết khối để đảm bảo liên kết bền giữa xương sứ và men. Với sản phẩm gốm thô, đôi khi nhiệt độ nung, về bản chất lại là nhiệt độ chảy của men, còn mộc xương chỉ cần có độ bền cơ nhất định, không nhất thiết phải kết khối hoàn toàn như ở sản phẩm sứ hay gốm tinh.

Lượng pha lỏng có thể dùng biểu đồ pha để khảo sát. Nhiệt độ nhỏ nhất xuất hiện pha lỏng chính là nhiệt độ eutecti. Lượng pha lỏng ở mỗi nhiệt độ xác định được đưa lên biểu đồ như hình 2.23. Nhưng nếu hai hỗn hợp có cùng lượng pha lỏng thì chính độ nhớt là yếu tố ảnh hưởng tới khoảng nhiệt độ nung, độ nhớt pha lỏng rất nhạy với nhiệt độ (xem thêm trong giáo trình thủy tinh về các yếu tố ảnh hưởng tới độ nhớt). Cũng cần chú ý rằng biểu đồ pha được thiết lập cho hệ cân bằng, vì vậy các khái niệm đưa ra ở đây mang tính định hướng. Thực tế, nhiệt độ nung vẫn được xác định bằng thực nghiệm.

Sứ là sản phẩm có khoảng nhiệt độ nung tương đối rộng, thường dao động trong khoảng 20°C ít ảnh hưởng lớn tới tính chất cơ bản của sứ. Ngược lại, các loại gốm kỹ thuật, khoảng nhiệt độ nung rất hẹp. Với gốm cordierit, chỉ thay đổi 5÷10°C, tính chất của sản phẩm đã thay đổi do sự xuất hiện pha lỏng rất đột ngột.

Trong khoảng nhiệt độ nung, tốc độ kết khối và nhiệt độ có quan hệ hàm số mũ, khi logarit hóa có dạng:

$$\log \frac{t}{t_1} = A\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)$$

trong đó: t, t_1 và T, T_1 - thời gian và nhiệt độ nung tương ứng

A - hằng số cho mỗi loại vật liệu.

Thời gian nung chủ yếu ở giai đoạn nâng nhiệt độ (nhất là khi kết hợp sấy trong cùng một thiết bị). Giai đoạn hạ nhiệt độ thường ngắn hơn Để giảm thời gian nung, vì vậy, tùy thuộc vào việc rút ngắn thời gian hai giai đoạn này. Trong thực tế, thời gian

nung lớn hơn tính toán nhiều, không chỉ phụ thuộc sản phẩm nung có nứt vỡ hay không, mà còn phụ thuộc điều kiện kỹ thuật khác như hình dạng và kích thước sản phẩm, vào kết cấu lò và tuổi thọ của VLCL...

Tính toán tốc độ đốt nóng giới hạn xuất phát từ phân bố nhiệt độ và giới hạn ứng suất trong sản phẩm rắn. Ứng suất khi nung phải bé hơn giới hạn bền của sản phẩm.

Với sản phẩm dạng tấm phẳng, chênh lệch nhiệt độ ΔT giữa bề mặt và lớp trung tâm khi tốc độ đốt nóng hoặc làm lạnh $w(^oC/s)$ không đổi, ta có:

$$\Delta T = \frac{0{,}5wl^2}{a}$$

trong đó: l - nửa chiều dày (m);

a - hệ số dẫn nhiệt độ (m^2/s).

Trên bề mặt tấm phẳng xuất hiện ứng suất:

$$\sigma_y = \sigma_z = \pm\frac{2\alpha E\Delta T}{3.(1-\mu)}$$

và ở tâm: $$\sigma_y = \sigma_z = \pm\frac{\alpha E\Delta T}{3.(1-\mu)}$$

trong đó: α - hệ số dãn nở nhiệt;

E - môđun đàn hồi;

μ - tỷ số Poátsông.

Với tốc độ đốt nóng giới hạn, ta có:

$$w_c = \frac{3\sigma_k(1-\mu)a}{\alpha El^2}$$

Với các vật thể có hình dạng khác, ta có các công thức tương tự, chỉ khác nhau về các hệ số. Để tính giới hạn tốc độ đốt nóng, ta phải biết tất cả các tham số trong công thức, kể cả giới hạn ứng suất chuẩn σ_k.

Độ bền của mộc thô sau khi sấy rất nhỏ $(0{,}5 \div 5MPa)$. Sau khi nung, độ bền cơ của sản phẩm mộc tăng lên dần, với sứ khoảng $100MPa$. Ngay cả môđun đàn hồi E cũng thay đổi, từ khoảng $5000MPa$ lên tới $10^4 \div 10^5 MPa$.

Có sự đột biến độ bền cơ trong quá trình nung liên quan tới những biến đổi hóa lý trong phối liệu (mất nước hóa học, biến đổi thù hình, tạo hợp chất mới, tạo pha lỏng...). Với sản phẩm nung từ đất

sét, sự đột biến vào khoảng 600°C tương ứng với quá trình tách nước hóa học và co rút đột ngột. Ở khoảng 950 ÷ 1000°C khi tràng thạch chảy, sản phẩm nung biến dạng dẻo. Vì vậy, cần thận trọng khi tăng nhiệt độ ở giai đoạn này do có biến đổi ứng suất cơ đột ngột trong mộc. Quá trình có thể theo dõi nhờ phân tích nhiệt vi sai (DTA).

Quá trình biến đổi hóa lý của vật liệu khi nung là phức tạp. Cho tới nay, mọi thông số vẫn luôn được xác định bằng thực nghiệm. Các tính toán tương tự được dùng để tính cho quá trình làm nguội. Do sản phẩm đã có độ bền cơ nhất định, khó có biến đổi thù hình, những ảnh hưởng đột biến cũng ít khi xảy ra. Có thể tính theo công thức thực nghiệm: $t = 700l^2$ (giờ), trong đó l là nửa chiều dày (m).

2.7 LÒ NUNG CÁC SẢN PHẨM GỐM

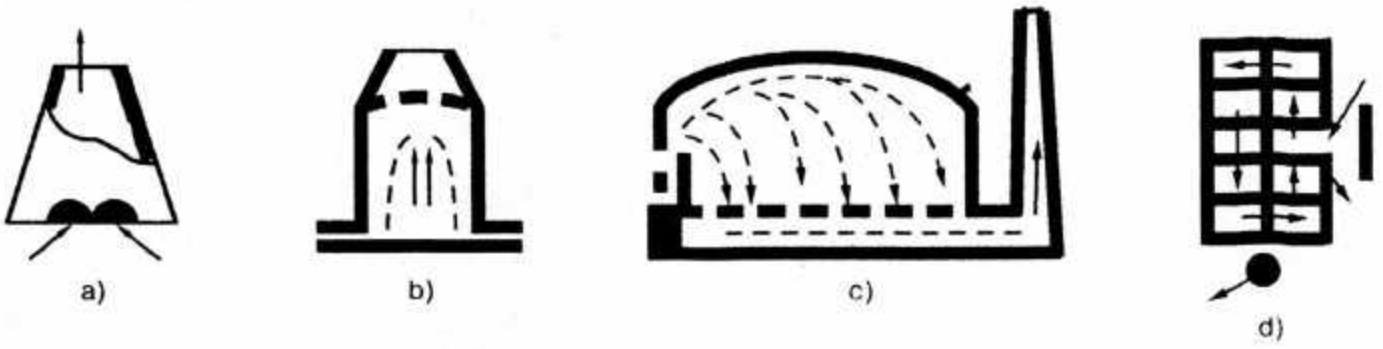
Các lò nung là thiết bị đặc trưng của công nghệ gốm. Nhiệt độ nung rất khác nhau từ 700 ÷ 2000°C, tùy thuộc loại sản phẩm, yêu cầu kỹ thuật và chất lượng, kết cấu lò, vật liệu làm lò nung, loại nhiên liệu được sử dụng... Các loại lò dùng trong công nghệ gốm vô cùng phong phú, từ những loại lò thủ công gián đoạn tới những loại lò điều khiển tự động, không thể liệt kê hết ở đây.

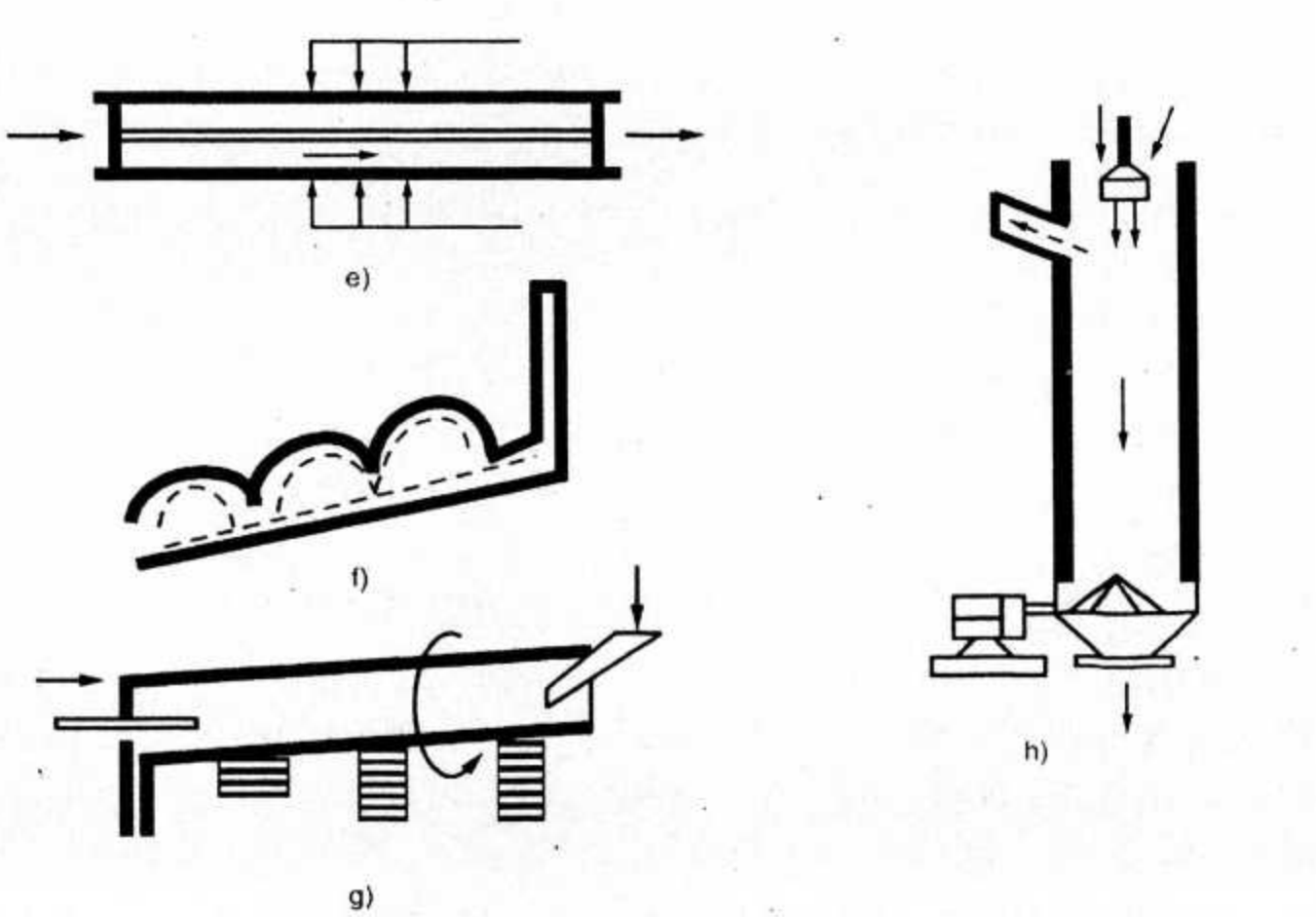
Nhiên liệu dùng để nung có thể ở dang rắn như củi, than đá; trấu... dạng lỏng như dầu (FO, DO), dạng khí như gaz, khí đồng hành. Chỉ dùng điện với những sản phẩm đặc biệt, do giá đắt Để tiết kiệm năng lượng, cần tận dụng nhiệt khí thải đốt nóng không khí cho quá trình nung. Với quá trình ở nhiệt độ cao (từ 1400°C), không đốt nóng không khí trước khó đạt nhiệt độ cần thiết

Trên hình 2.24 chúng ta làm quen với sơ đồ một số loại lò nung thông dụng hiện nay. Đơn giản nhất là lò đầy (lò buồng), gián đoạn, nhiên liệu rắn (than, củi) có thể xếp lẫn với nguyên liệu mộc thô ở hình 2.24a, đây là loại lò thủ công rất phổ biến ngay ở nông thôn Việt Nam dùng để nung gạch, vôi. Gạch sau khi sấy tự nhiên được xếp thành lớp lẫn với than đá, than thường là than cám tạo hình giống như viên gạch để xếp xen kẽ, đôi khi có thể trộn lẫn than vào luôn viên gạch mộc. Nếu nung vôi thì đá vôi và than cục được xếp lẫn với nhau. Củi được đốt mồi qua các cửa đốt phía dưới, sau đó than cháy cung cấp nhiệt cho quá trình nung gạch (hoặc vôi). Phải ước lượng sao cho khi than cháy hết thì gạch (hoặc vôi) chín. Với lò gián đoạn, lửa bốc lên trên như hình 2.24b,

nhiệt độ trong lò đã có thể điều chỉnh thích hợp với từng giai đoạn nung. Để phân bố nhiệt độ đồng đều hơn, có thể dùng lò bầu có ngọn lửa đảo (H.2.24c).

Các lò gián đoạn được hoàn thiện dần, như ở kiểu lò vòng nhiều buồng (H.2.24d), hay loại lò có vỏ chuyển động theo hướng thẳng đứng hay nằm ngang, trong khi sản phẩm vẫn đứng yên tại chỗ sau khi nung (dạng như cái chuông úp xuống), nhằm rút ngắn chu kỳ nung Với kiểu lò này, nhiên liệu sẽ được tiết kiệm rất nhiều do khí thải ở buồng trước được tận dụng đốt nóng cho buồng sau. Cho tới nay, đây là kiểu lò vẫn được hoàn thiện với nhiều kiểu kết cấu mới lạ.





Hình 2.24 *Sơ đồ nguyên tắc các lò nung gốm*

a) Lò buồng gián đoạn, nhiên liệu được xếp lẫn sản phẩm một trong không gian lò; b) Lò buồng gián đoạn, lửa bốc thẳng

c) Lò buồng gián đoạn, ngọn lửa đảo; d) Lò nhiều buồng hình vòng

e) Lò hầm (tunel); f) Lò rồng; g) "Lò quay"; h) Lò đứng làm việc liên tục

Các lò hiện đại dùng lớp vật liệu chịu lửa, cách nhiệt dạng bông và sợi rất hoàn hảo. Chất cách nhiệt dạng bông có hệ số dẫn nhiệt rất thấp so với các vật liệu khác, nhiệt tích lũy tường lò rất ít, lò có kết cấu rất kín và rất bền nhiệt cho phép tiết kiệm nhiên liệu và rút ngắn thời gian nung. Để bảo vệ lớp bông gốm chịu lửa, người ta còn bọc một lớp gạch chịu lửa cứng, mỏng (thường là cordierít) quanh khối bông gốm trong kết cấu lò.

Các lò gián đoạn là không thể thay thế trong công nghệ gốm sứ, do những đặc điểm sau:

- Chúng cho phép nung các sản phẩm đơn chiếc với những kích cỡ rất khác nhau, phù hợp với mọi loại hình sản phẩm, mọi trình độ công nghệ.

- Quan trọng hơn, theo đặc trưng kỹ thuật của sản phẩm. Các sản phẩm gốm sứ khi nung có mộc thô không bền sau khi sấy hoặc do có pha lỏng khi nung kết khối ở nhiệt độ cao, không cho phép dịch chuyển vật nung trong quá trình nung.

Theo hướng tiết kiệm nhiên liệu, người ta đã đặt các lò buồng sát lại với nhau như trong kiểu lò nhiều buồng hình vòng (H.2.24b). Ở Việt Nam, người thợ tạo nên kiểu lò "rồng" là loại lò mà các buồng được xếp sát nhau theo đường thẳng, dựa vào sườn dốc núi để tận dụng nhiệt khí thải. Khi trong lò trước được nung ở nhiệt độ cao thì ở buồng sau đang ở giai đoạn nâng nhiệt độ, buồng tiếp theo có thể ở giai đoạn sấy... Đây là một trong những hình thức cải tiến công nghệ tốt nhất cho các lò gián đoạn trong công nghệ gốm sứ.

Lò đứng có ghi tháo liệu cơ khí là loại lò tốt nhất theo hướng hoàn thiện các loại lò đứng theo nguyên lý đổ đầy nguyên liệu và nhiên liệu dạng cục từ trên xuống (H.2.24), ở đáy lò là bộ ghi quay tháo sản phẩm. Loại lò này dùng nung vôi, xi măng lò đứng. Xét về hiệu quả nhiệt (kJ/kg sản phẩm), đây lại là loại lò hiệu quả nhiệt cao nhất.

Các lò làm việc liên tục nung sản phẩm định hình phổ biến nhất là lò hầm (*tunel*). Sản phẩm nung được đặt trên các toa xe goòng. Xe goòng dịch chuyển trên đường ray ngược chiều với chiều chuyển động của khí nóng. Với lò con lăn (roller kilns) sản phẩm dịch chuyển trên những ống gốm chịu lửa. Lò tunel là loại lò làm việc liên tục phổ biến nhất trong công nghiệp gốm hiện đại. Lò có kích cỡ rất khác nhau, dài từ $25 \div 150m$, tỷ lệ chiều cao và chiều

rộng cần tính toán hợp lý, có những bộ phận hồi lưu và trộn khí, tránh sự phân lớp khí làm nhiệt độ lò không đồng đều.

So với các loại lò gián đoạn, lò tunel có những ưu điểm sau:

- Nhiệt độ trong mỗi khoang hầm là không đổi, tránh được các ứng suất cơ sinh ra khi thay đổi nhiệt độ trong các lò gián đoạn.
- Sản phẩm cần nung được xếp lên các xe goòng và xếp ở ngoài tunel, tiết kiệm lao động, bảo đảm môi trường làm việc tốt.
- Hiệu quả kinh tế tốt hơn do có thể cơ khí hóa và tự động hóa dây chuyền công nghệ, sản xuất liên tục.

Lò tunel có thể dùng nhiên liệu lỏng, khí và đốt điện (dây điện trở hoặc thanh đốt SiC, $MoSi_2$). Chế độ nung, chu kỳ nung có thể điều chỉnh hoặc bởi vòi đốt, hoặc chỉnh bởi tốc độ di chuyển goòng. Nhược điểm của lò tunel là phân bố nhiệt độ theo thiết diện ngang lò không đều, sản phẩm trong lò dịch chuyển không đều, ảnh hưởng chất lượng sản phẩm.

Trong những lò tunel "con lăn" (*roller*) hiện đại, chiều cao của lò giảm đáng kể, phân bố nhiệt độ đồng đều viên gạch chuyển động trong lò rất đều, ứng suất nhiệt giảm, chất lượng sản phẩm rất cao.

Để tránh sự tiếp xúc trực tiếp giữa nhiên liệu và sản phẩm nung, nhất là khi hấp men màu trang trí, người ta dùng lò "mup" (*mufle*) hoặc dùng bao nung. Lò "mup" là loại lò có tấm ngăn bằng VLCL, giữa phần phát xạ nhiệt và sản phẩm nung. Trong trường hợp dùng lò "mup", nhiên liệu tiêu phí tăng có thể tới 40%. Các lò đặc biệt cho phép điều chỉnh môi trường khí trong lò, ví dụ như môi trường nitơ, khí trơ...

2.8 BAO NUNG VÀ GIÁ ĐỠ

Bao nung có dạng hình hộp tròn, hoặc khối hộp chữ nhật bằng VLCL (như samốt, mulit, cao nhôm, cordierít, carbid silic...). Do mộc có độ bền cơ kém, không thể xếp chồng lên nhau trong lò nung, ta phải xếp các sản phẩm mộc vào trong bao nung, sau đó xếp chồng các bao nung lên nhau để nung trong lò. Mỗi bao nung có thể có một nắp đậy. Trường hợp xếp các bao chồng khít lên nhau, chỉ cần dùng nắp bao ở bao trên cùng.

Sử dụng bao nung hay không trước hết phụ thuộc vào loại sản phẩm nung, và sau đó là kết cấu, phương thức truyền nhiệt của lò. Bao nung cần làm bằng các vật liệu có độ chịu lửa cao, dẫn nhiệt tốt và

bền nhiệt. Việc sử dụng bao nung ảnh hưởng tới quá trình truyền nhiệt trong lò nung. Vì vậy hình dạng, kích thước bao nung cũng cần tính toán thích hợp, sao cho không ảnh hưởng xấu tới quá trình truyền nhiệt từ môi trường lò tới sản phẩm nung.

Nhờ có bao nung, sản phẩm không tiếp xúc trực tiếp với ngọn lửa, tránh được tro, than, bụi cháy không hết cuốn theo lửa làm bẩn bề mặt. Than bụi này bám trên bề mặt sản phẩmtráng men, sau đó khó loại trừ do lớp men thủy tinh bao bọc. Bao nung cũng đóng vai trò làm giảm tải trọng cơ của vật liệu nung ở nhiệt độ cao (lượng pha lỏng khá lớn dễ làm biến dạng sản phẩm). Khi nung các sản phẩm không tráng men, những sản phẩm không bị sản phẩm cháy làm hư hại, không cần dùng bao nung. Việc dùng nhiên liệu là khí đốt (khí gaz hóa lỏng hoặc khí đốt tự nhiên) cũng có thể giúp quá trình nung đơn giản hơn, do khí cháy triệt để, dùng các lò nung bằng điện trở không nhất thiết cần bao nung.

Dùng bao nung còn có ưu điểm nữa là có thể sắp xếp sản phẩm nung hợp lý hơn, tận dụng tối đa không gian lò nung, (ví dụ khi nung vật liệu bột, các loại sản phẩm nung hình dạng và kích thước khác nhau trong lò...). Như vậy nâng cao hiệu quả sử dụng bao nung vẫn là vấn đề cần thiết trong công nghệ, đặc biệt như ở nước ta, sản xuất thủ công còn chiếm tỷ trọng rất cao trong công nghiệp gốm sứ.

Sau mỗi lần sử dụng, dùng vữa chịu lửa hàn lại bao, vữa có thể làm từ cao lanh (30 ÷ 35%), bột sứ mảnh (20 ÷ 30%) và thủy tinh nước. Để tránh dính bao, trước khi nung quét lên bề mặt bao một lớp đất sét cao lanh và bột oxit nhôm. Số lần sử dụng bao nung phụ thuộc vào chế độ nhiệt, cách thao tác. Bao nung có thể làm tăng giá thành sản phẩm tới 30%. Trong các nhà máy hiện đại dùng kỹ thuật nung nhanh với các lò nung con lăn, dùng nhiên liệu là khí đốt hoặc nung điện, không cần dùng bao nung.

Để xếp sản phẩm mộc vào lò nung thành nhiều lớp, người ta cần những giá đỡ hoặc các tấm kê. Tấm kê hoặc giá đỡ cần dùng còn phổ biến hơn cả bao nung, nhằm tận dụng không gian lò khi nung. Giá đỡ hay tấm kê làm bằng các VLCL có độ bền nhiệt cao, bền nén, ít biến dạng dưới tải trọng khi làm việc nhằm chiếm chỗ trong lò ít nhất và có thể dùng được nhiều lần, thường là những vật liệu chịu lửa tương tự như bao nung (VLCL cao nhôm, carbid sĩlic, cordierit...).

Chương **3**

LỚP PHỦ GỐM VÀ MEN

3.1 LỚP PHỦ GỐM TRÊN BỀ MẶT VẬT LIỆU

Để trang trí, bảo vệ cho các loại vật liệu người ta dùng lớp phủ gốm mỏng lên bề mặt vật liệu. *Lớp phủ trên bề mặt sản phẩm gốm sứ thường gọi là men (hay men gốm sứ), trên bề mặt kim loại gọi là emay (hoặc men kim loại).* Các lớp phủ gốm rất khác nhau về thành phần, tính chất và hình thức bên ngoài.

Lớp phủ thường có cấu trúc thủy tinh. Nhờ có lớp phủ thủy tinh, sản phẩm có độ bền cơ cao hơn (do thủy tinh lấp đầy những lỗ xốp bề mặt, ngăn sự phát triển vết nứt từ bề mặt vật liệu), bảo vệ khỏi sự xâm nhập các chất khí và chất lỏng, tăng độ bền hóa, bền điện, làm bề mặt nhẵn bóng và nhờ các lớp màu trang trí, sản phẩm sẽ mang tính thẩm mỹ cao. Trong phần này quan tâm của chúng ta không chỉ là các lớp phủ thủy tinh silicat.

Hiện nay, các lớp phủ oxit có cấu trúc tinh thể đã được ứng dụng tạo nên những vật liệu có tính chất bề mặt mới. Kỹ thuật đưa lớp phủ lên bề mặt vật liệu cũng phát triển không ngừng (dùng các phản ứng hóa học, làm bốc hơi chất bám vào bề mặt vật liệu, phun trong môi trường plazma...).

3.1.1 Kỹ thuật phủ men kim loại

Lớp phủ trên bề mặt kim loại có tác dụng chống ăn mòn kim loại, nâng cao giá trị thẩm mỹ cho sản phẩm. Do hệ số dãn nở nhiệt của kim loại và các vật liệu gốm là rất khác nhau, cần phủ lớp men nền sau đó mới phủ lớp men thứ hai, gọi là men áo. Hệ số dãn nở nhiệt của các lớp men nhờ vậy, chỉ khác nhau trong một giới hạn nhất định.

Ví dụ về hệ số dãn nở nhiệt α của sắt và các lớp men như sau:

$$\alpha_{Fe} = 360\text{-}400.10^{-7}K^{-1}$$

$$\alpha_{\text{men nền}} = 280.10^{-7}K^{-1}$$

$$\alpha_{\text{áo}} = 325\text{-}345.10^{-7}K^{-1}$$

Hệ số dãn nở nhiệt của men nền ($280.10^{-7}K^{-1}$) sẽ tăng cao hơn khi tráng lên kim loại do oxit sắt hòa tan vào thêm khi nung.

Trước hết xét lớp phủ gốm trên bề mặt kim loại. Người ta phân các loại men cho kim loại thành ba nhóm:

1- Men cho sắt hoặc thép tấm
2- Men cho kim loại không chứa sắt
3- Men cho các hợp kim.

Kỹ thuật men kim loại bao gồm những bước như sau:

- Làm sạch bề mặt kim loại (cơ học và hóa học)
- Sản xuất men frit, tạo huyền phù men
- Tráng men nền (hoặc men lót). Nung cho men bám chắc lên nền kim loại, sau đó tráng men áo và nung lại lần hai.

Rất khó làm lớp phủ có hệ số dãn nở nhiệt tương đương với kim loại, cần tạo lớp trung gian liên kết chúng. Lớp trung gian có thể do sắt hòa tan vào men nóng chảy, hoặc do tạo pin điện hóa. Các oxit của Ni, Co, Cd, Ge, As, Mo và Mo có khả năng tạo liên kết với Fe nhờ tạo pin điện hóa.

Thông thường, men nền cho sản phẩm sắt tráng men luôn chứa các oxit CoO và NiO, do có tác dụng tạo những pin điện hóa với Fe. Pin điện hóa ăn mòn sắt tạo những lớp bị ăn mòn tế vi, dạng như những vết xước. Lớp trung gian với thành phần và tính chất biến đổi sẽ bám chắc vào các vết xước và men có khả năng bám chắc hơn trên bề mặt kim loại. Chỉ sau khi lớp men lót bám chắc trên bề mặt kim loại mới có thể tráng men áo rồi nung cho lớp men áo bám chắc vào lớp men nền.

1- Gia công bề mặt kim loại để tráng men

Các kim loại được tráng men là sắt, nhôm và một số hợp kim. Sắt dùng tráng men chứa, không quá 0,1% C và lượng S, Si và F ít nhất. Sự tồn tại các tinh thể cementit (Fe_3C) là không mong muốn, do có khả năng phản ứng với oxy tạo CO và CO_2 làm hỏng lớp men. Các tạp chất dễ tạo các chất khí khi nung cũng phải là ít nhất. Sắt có thể được tráng lớp sắt nguyên chất hoặc Ni từ dung dịch $NiSO_4$. Thép chứa titan có thể không cần dùng lớp lót, do vật liệu này có khả năng trực tiếp liên kết với lớp men áo.

Bề mặt sắt kim loại được làm sạch nhờ dung dịch nguội HCl 5÷20%, hoặc dung dịch H_2SO_4 6 ÷ 18% nóng (50 ÷ 70°C). Để ngăn quá

trình hòa tan Fe kim loại cần pha thêm vào dung dịch các chất hoạt tính bề mặt như fenol, aldehyt, một số hợp chất chứa As, Sb, Sn...

Hợp kim được chuẩn bị bằng cách nung ở 750 ÷ 800°C và phun cát làm sạch bề mặt. Do làm sạch bằng phương pháp này, bề mặt vật liệu rất ráp, có khả năng liên kết cơ học bền với lớp men.

2- Frit cho men kim loại

Men tráng kim loại không dùng men nguyên liệu, mà thường dùng men frít. Frit cho men kim loại thường chứa nhiều chất chảy B_2O_3, R_2O và buộc phải có NiO, CoO. Ngoài ra còn dùng các chất tạo đục như NaF, CaF_2, PO_4^{3-}, ZrO_2, TiO_2 nhằm che phủ lớp kim loai phía trong.

Phối liệu làm frit được nấu chảy như nấu thủy tinh trong lò bể liên tục hoặc các lò gián đoạn, nhiệt độ nấu từ 1000 ÷ 1400°C. Thủy tinh nấu đạt độ đồng nhất được đổ nhanh vào nước, nguội đột ngột tạo những hạt nhỏ, với nhiều vết nứt li ti thuận tiện cho quá trình nghiền mịn tiếp theo. Những hạt nhỏ dạng thủy tinh này gọi là frít. Quá trình tạo hạt frít gọi là quá trình frít hóa.

Frit được nghiền thành cỡ hạt nhỏ hơn 0,1*mm* cùng với các chất phụ gia như SiO_2, tràng thạch, MgO điều chỉnh nhiệt độ chảy; các chất tạo màu; $NaNO_2$ ngăn cản quá trình rỉ sét; các chất điều chỉnh tính chất cơ lý của huyền phù như đất sét, các chất điện ly... tạo huyền phù men.

Huyền phù men được đưa lên bề mặt kim loại đã sấy nóng bằng các phương pháp tương tự như tráng men gốm sứ (tráng, nhúng, phun thủ công hoặc cơ khí). Sấy nóng khi dùng phương pháp phun ở áp suất cao, lượng men thừa khá lớn. Trong những năm gần đây, người ta nói tới phương pháp phun bột khô trong trường tĩnh điện. Lớp men trên bề mặt kim loại phải có chiều dày thích hợp, tốt nhất là tương đương với chiều dày lớp oxit sắt trên bề mặt. Men quá dày kết dính không tốt.

Kim loại đã tráng men được sấy khô rồi nung. Trước hết, tráng men lót rồi nung ở nhiệt độ 860 ÷ 900°C. Sau đó, tráng men áo rồi nung ở nhiệt độ 820 ÷ 870°C. Nung men kim loại tốt nhất là nung trong các lò điện do dễ điều khiển chế độ nhiệt độ.

Thành phần men kim loại có thể tham khảo trong bảng 3.1.

Bảng 3.1 *Thành phần một loại men frit cho sắt kim loại*

Loại men	$R_2O + RO$	X_2O_3	YO_2
Men nền	0,15 ÷ 0,75 K_2O 0 ÷ 0,60 Na_2O 0,14 ÷ 0,64 CaO 0 ÷ 0,06 CoO	0 ÷ 0,5 Al_2O_3 0,2 ÷ 0,5 B_2O_3	1,1 ÷ 1,7 SiO_2
Men áo	0,195 K_2O 0,683 Na_2O 0,122 CaO	0,34 Al_2O_3 0,571 B_2O_3	0,315 SiO_2 1,39 Florit 0,235 SnO_2

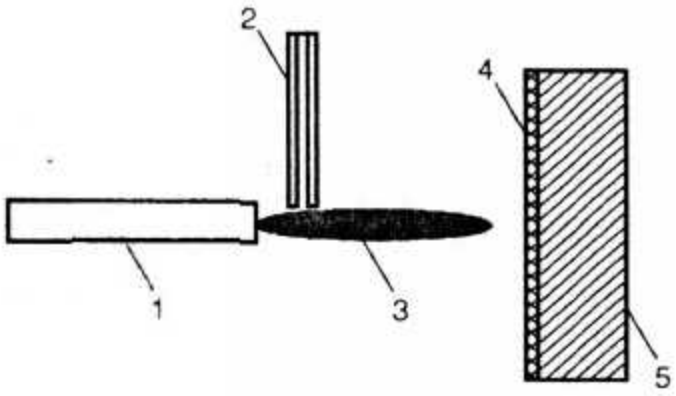
Người ta cố gắng giảm nhiệt độ nung men kim loại không chỉ vì lý do kinh tế, mà trước hết vì lý do kỹ thuật. Chất lượng men sẽ cao hơn rất nhiều khi nhiệt độ nung đủ thấp. Ở nhiệt độ nung càng thấp, kim loại càng ít biến dạng. Hơn nữa, cần tránh quá trình biến đổi thù hình α-Fe (*ferit*) thành γ-Fe (*austenit*) ở nhiệt độ 900°C với sắt nguyên chất và khoảng 720°C với sắt chứa 0,8% C. Biến đổi thù hình tạo vẩy sắt có thể làm hỏng lớp men. Để giảm nhiệt độ nung, người ta dùng Li_2O trong thành phần men.

Nhôm là kim loại không sắt chủ yếu được tráng men. Các loại vật liệu xây dựng bằng nhôm tráng men đang được dùng rất phổ biến hiện nay. Do nhiệt độ nóng chảy của nhôm thấp, nên nhiệt độ nung men không được vượt quá 550°C, vì vậy men thường chứa 10 ÷ 40% PbO, hoặc dùng ($B_2O_3 + P_2O_5$) thay cho PbO.

3.1.2 Phủ gốm lên bề mặt kim loại nhờ môi trường plazma

Plazma là môi trường vật chất ở trạng thái ion hóa cao. Trong môi trường plazma $10^9 \div 10^{10}$ các hạt (phân tử, nguyên tử, electron, foton) tích điện do bị ion hóa. Ở nhiệt độ rất cao tạo trường plazma. Cho tới nay, nhiệt độ cao nhất mà con người kiểm soát được là nhiệt độ trong trường plazma.

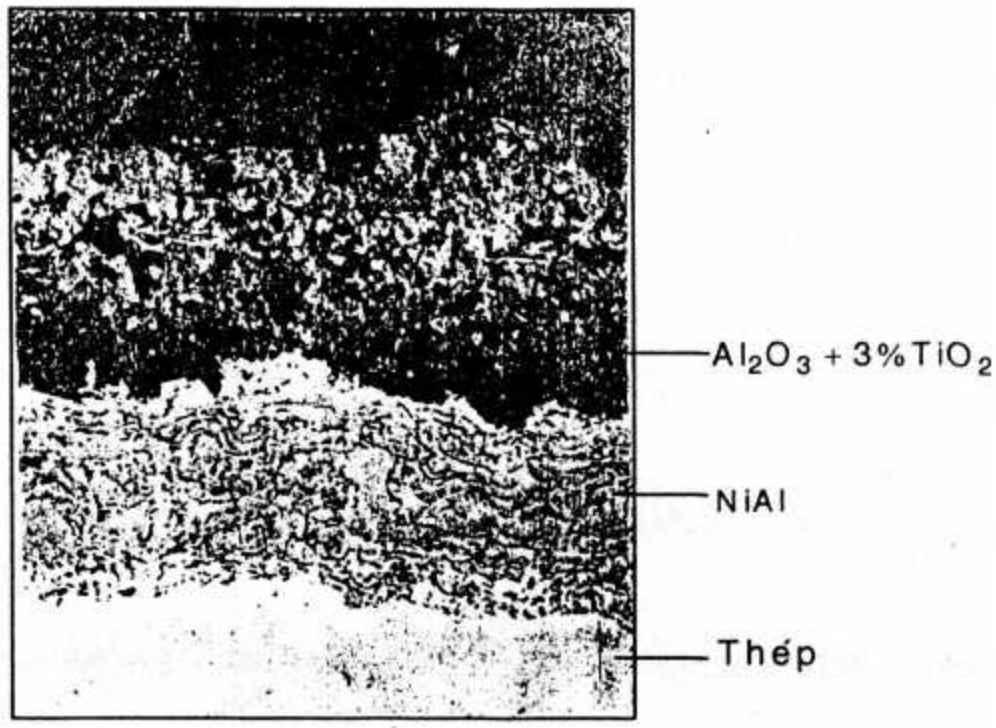
Lợi dụng đặc tính này, người ta đưa các vật liệu dạng bột (kim loại hoặc phi kim) lên bề mặt kim loại hoặc vật liệu phi kim khác bằng cách làm nóng chảy các bột vật liệu này trong trường plazma trong thời gian rất ngắn và sau đó đóng rắn nhanh ($10^{-10} \div 10^{-6}s$) trên bề mặt cần bao phủ. Sơ đồ nguyên lý về kỹ thuật tạo lớp phủ trong trường plazma được giới thiệu trên hình 3.1.



1- súng phun khí
2- ống chứa bột kim loại (hoặc ceramic)
3- trường lửa plazma
4- lớp phủ kim loại (hoặc ceramic)
5- kim loại cơ sở

Hình 3.1 *Sơ đồ nguyên lý tạo lớp phủ nhờ plazma*

Khí tạo trường plazma có thể là Ar; He; H_2; N_2 hoặc cũng có thể dùng không khí hoặc hơi nước.



Hình 3.2 *Sự liên kết giữa các lớp phủ trung gian NiAl với thép và lớp phủ áo $Al_2O_3 + 3\%\ TiO_2$*

Phần lớn quá trình plazma được thực hiện trong khoảng nhiệt độ 6500 ÷ 11000°C.

Bột làm lớp phủ có thể là:

Kim loại: Al; B; Cr; Cu; Mo; Ni; Nb; Ta; Ti; W.

Các hợp kim như: NiCrBSi; CrAlY; NiAl.

Bột gốm như: Al_2O_3; ($Al_2O_3 + TiO_2$); WC; (WC + Co); TiO_2; ($ZrO_2 + CaO$); $ZrO_2.SiO_2$; Cr_2O_3; $MoSi_2$; $Al_2O_3.MgO$; TiC.

Cermet: (Al_2O_3 + NiAl); (ZrO_2 + NiAl).

Khi va đập mạnh lên bề mặt lớp nền (kim loại hoặc gốm), bột làm lớp phủ đã nóng chảy ở nhiệt độ rất cao, trong môi trường không bị oxy hóa, lại có động năng rất lớn, bị giảm nhiệt độ, đóng rắn tạo liên kết khá bền với lớp nền.

3.1.3 Men cho sản phẩm gốm sứ

3.1.3.1 Khái niệm chung:

Với các sản phẩm gốm sứ có phủ men, công đoạn phủ men thực hiện sau khi sấy hoặc nung non. Sau khi sấy, khi mộc đã có độ bền cơ đủ lớn, người ta phủ men rồi đem nung (nung một lần). Cũng có thể mộc được nung lần thứ nhất, tráng men rồi nung hoàn thiện (phương pháp nung hai lần).

Có nhiều phương pháp đưa men lên bề mặt gốm như:

Tráng men: mộc thô được làm sạch bề mặt rồi nhúng vào huyền phù men. Nhờ độ xốp bề mặt mộc rất cao, huyền phù bị hút bám một lớp mỏng trên mộc. Khi nung lớp này sẽ nóng chảy thành men. Với một số sản phẩm, men được dội, xối lên bề mặt mộc.

Phun men: huyền phù men được phun thành lớp bụi rất đều và độ dày vừa phải bám lên bề mặt xương mộc. Phun men cho năng suất và chất lượng rất cao, tiết kiệm nguyên liệu. Với những sản phẩm gốm đặc biệt, dùng trường plazma phun lớp men phủ lên bề mặt.

Huyền phù men thường có các cấu tử giống như các cấu tử của xương gốm sứ, nhưng mịn hơn và chứa nhiều thành phần dễ chảy hơn. Sau khi đưa men lên bề mặt, đem nung tới nhiệt độ xác định, men sẽ chảy tạo thành một lớp thủy tinh mỏng chảy láng trên bề mặt thành phẩm.

Theo cách chế tạo, men có thể được chia thành:

- Men sống hoặc men nguyên liệu: loại men đưa lên bề mặt xương từ những nguyên liệu thô nghiền mịn, chưa được gia nhiệt
- Men chín hoặc men frit: loại men được nấu thành thủy tinh trước, nghiền mịn rồi đưa lên bề mặt xương.

Trong cả hai trường hợp, men được nghiền rất mịn trong máy nghiền bi ướt, pha chế thêm các phụ gia cần thiết thành huyền phù rồi phủ lên xương.

- Men tự tạo là men tự sinh ra trong quá trình nung, không phải tráng trước. Men muối là men có các cấu tử dễ chảy là các muối kim loại kiềm sinh ra từ nhiên liệu (củi, rơm) hoặc được đưa vào theo lửa ở giai đoạn nhiệt độ cao. Ở giai đoạn cuối của quá trình nung, phun NaCl bay hơi theo lửa bám lên bề mặt của gốm tạo hợp chất chảy láng trên bề mặt.

Theo cảm quan, men có thể được phân thành:

- Men trong: nếu lớp men là trong suốt, có thể nhìn thấy xương gốm qua lớp men.

- Men không trong: nếu lớp men không trong suốt, không thể nhìn thấy xương gốm qua lớp men. Men không trong có thể do tác dụng tạo đục của những hạt keo, trường hợp này thường gọi là men đục. Men màu là men không trong do tác dụng của các chất màu dùng trang trí.

Với những sản phẩm gốm theo công nghệ nung hai lần, men được tráng sau khi nung lần thứ nhất (khoảng 900 ÷ 950°C). Sau khi tráng men, sản phẩm sẽ được nung thêm lần thứ hai ở nhiệt độ cao hơn, xương gốm kết khối để tạo thành phẩm.

Men được coi là tốt nếu khi nung xong, xương gốm kết khối đúng yêu cầu, men bám dính tốt, láng đều trên bề mặt xương. Vì pha cơ bản của men là pha thủy tinh, nên các tính chất của men về cơ bản là các tính chất của thủy tinh.

Một điều kiện cơ bản để men bám chắc trên bề mặt gốm sứ, không bị bong hoặc nứt rạn là hệ số dãn nở nhiệt của xương gốm và của men phải tương đương. Sự tương đương hệ số dãn nở nhiệt trước hết được quyết định bởi thành phần hóa. Có thể tính hệ số dãn nở nhiệt α của men theo công thức sau:

$$\alpha.10^7 = \frac{\Sigma A_i.\alpha_i}{100}$$

trong đó: α_i - hệ số dãn nở trung bình của các oxit (bảng 2.2)

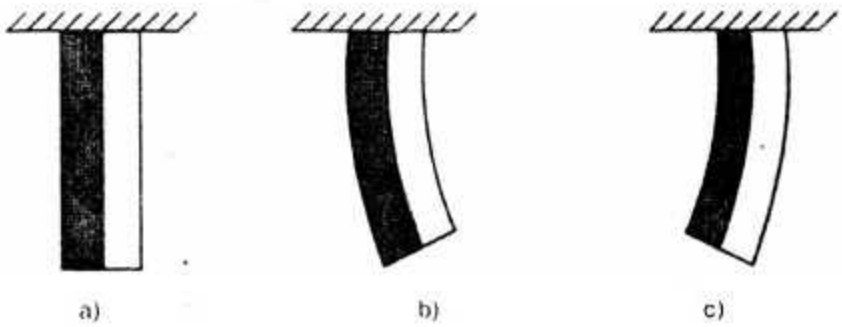
A_i - thành phần (%) của các cấu tử.

***Bảng 3.1** Hệ số dãn nở nhiệt của một số oxit tạo thủy tinh (từ 20 ÷ 400°C)*

Oxit	$\alpha.10^{-7}$	Oxit	$\alpha.10^7$
SiO_2	5 + 38	K_2O	465
B_2O_3 (0 + 12%)	0... – 50	TiO_2	+30...-15
Al_2O_3	-30	ZnO	50
MgO	60	PbO	130 + 190
CaO	130	As_2O_3	-
BaO	260	P_2O_5	140
Na_2O	395	Sb_2O_3	75

Để so sánh hệ số dãn nở nhiệt của men và mộc, ta có thể làm thí nghiệm đơn giản sau: tráng một lớp men lên xương sứ mỏng, đem nung, rồi quan sát mẫu sau khi nung theo sơ đồ hình 2.22. Hệ

số dãn nở là thông số vật lý quan trọng nhất để giải thích khả năng bám dính của men trên bề mặt gốm. Ngoài ra, các tính chất như độ thấm ướt, độ nhớt, sức căng bề mặt, hệ số đàn hồi của men cũng cần phải xét tới, và rõ ràng là không đơn giản.



Hình 3.3 *So sánh hệ số dãn nở nhiệt của xương gốm và men*
a) Xương được tráng men, chưa nung
b) Sau khi nung: $\alpha_{xương} > \alpha_{men}$; *c) Sau khi nung:* $\alpha_{xương} < \alpha_{men}$

Trong thực tế, không thể có men và xương sứ có hệ số dãn nở nhiệt hoàn toàn bằng nhau. Do hệ số dãn nở nhiệt của men và xương khác nhau, trong men xuất hiện ứng suất cơ học. Nếu những ứng suất đó không vượt quá độ bền của men, men không bị nứt rạn, có thể sử dụng được. Nếu hệ số dãn nở nhiệt của men nhỏ hơn của xương gốm (H.3.3b), men chịu lực nén; còn nếu hệ số dãn nở nhiệt của men lớn hơn của xương, men chịu kéo (H.3.3c). Vì cấu trúc cơ bản của men là pha thủy tinh, mà thủy tinh chịu nén tốt hơn chịu kéo, nên men chịu nén sẽ bền hơn men chịu kéo.

Chính sự hình thành lớp trung gian giữa men và xương là đảm bảo cho sự liên kết của men và xương. Men khi chảy sẽ xen vào giữa lỗ xốp trong mộc, phản ứng tạo lớp mỏng có thành phần và tính chất trung gian giữa men và xương gốm. Sự hình thành lớp có thành phần trung gian tạo kiểu liên kết với tham số ô mạng gần giống nhau là cơ sở cho mối liên kết bền vững giữa men và xương gốm.

Có rất nhiều cách phân loại men, ở đây chúng ta quan tâm là phân loại theo cấu trúc pha: xem xét men ở trạng thái thủy tinh hay tinh thể và tương quan giữa chúng.

3.1.3.2 Phân loại men theo cấu trúc pha

Về mặt cấu trúc pha, có thể phân loại men cho gốm sứ như sau:

- Men có cấu trúc một pha thủy tinh
- Men thủy tinh có cấu trúc phân lớp lỏng (thiên tích)
- Men có lẫn pha tinh thể
- Men có cấu trúc vi tinh thể (xitan).

Với men có cấu trúc thủy tinh các tính chất cơ bản của men cũng là những tính chất của thủy tinh. Tuy nhiên, men không phải là thủy tinh thông thường. Độ đồng nhất của men không cao, lớp men mỏng nên hiệu quả thẩm mỹ khác. Các oxit gây màu thậm chí chưa tan hết vào pha thủy tinh.

Với các men có tinh thể, pha tinh thể ở đây không kể tới các tinh thể được nghiền mịn, trộn vào men để trang trí trong các loại men đục (pha tinh thể tạo đục gồm các tinh thể như TiO_2, ZnO, ZrO_2, Sb_2O_3), hoặc pha tinh thể do nấu chảy không hết, còn sót trong khối thủy tinh.

1- Men cấu trúc một pha thủy tinh

Phần lớn men thuộc về loại này. Đặc trưng rõ nhất là tính trong suốt của men (men trong). Cấu trúc cơ bản của loại men này là cấu trúc một pha thủy tinh. Men có cấu trúc một pha thủy tinh có ưu thế trong những trường hợp sau:

- Làm tăng mức thẩm mỹ khi xương gốm sứ trắng
- Không làm mất ấn tượng màu khi trang trí màu dưới men
- Khả năng tạo rất nhiều màu khi trang trí thủy tinh màu.

Tuy nhiên, men không đồng nhất về cấu trúc như các loại thủy tinh thông thường. Trong men luôn tồn tại những vùng giàu các cấu tử khó tan như SiO_2, Al_2O_3. Lớp trung gian tiếp xúc giữa men và mộc chiếm tới một nửa chiều dày có thành phần biến đổi, lớp bề mặt có những cấu tử bay hơi nhiều hơn gây nên sự không đồng nhất. Ngoài ra còn phải xét tới sự không hoàn thiện trong công nghệ, còn lẫn các hạt tinh thể hoặc các bọt khí trong men.

Men không bền kéo, vì vậy phải dùng các cấu tử giảm hệ số dãn nở nhiệt như B_2O_3, Al_2O_3. Với gạch ốp lát, do theo công nghệ nung nhanh, lớp trung gian khó hình thành. Phải dùng lớp men lót (engob) che phủ nền và tạo lớp thành phần biến đổi trung gian nhằm tăng độ bền liên kết cho xương và men.

2- Men có lẫn pha tinh thể

Men có lẫn pha tinh thể thường là men đục. Chất tạo đục là một số tinh thể với kích thước hệ keo, có chiết suất khác pha thủy tinh cơ sở tạo nên lớp men (men frit có chiết suất thường là 1,52 trong khi chiết suất các tinh thể tạo đục là: anataz 2,52; rutil 2,76; ZrO_2 2,30; $ZrO_2.SiO_2$ 1,85; CeO_2 1,90).

Mức đục đo bởi hệ số tán xạ (tỷ lệ ánh sáng phản xạ khuếch tán và ánh sáng tới). Trong trường hợp này, mức đục của men phụ thuộc:

- Kích thước và hình dạng pha tinh thể (kích thước tối ưu 0,2÷1μm, hạt cầu tán xạ kém hạt có dạng không đối xứng).
- Thành phần và độ nhớt thủy tinh men cơ sở (đảm bảo kết tinh với kích thước cần thiết).
- Chế độ nung, đặc biệt nhiệt độ nung và chế độ làm nguội.

Chỉ trường hợp kết tinh lại, thành phần pha tinh thể mới biến đổi, các trường hợp khác pha tinh thể không biến đổi thành phần. Ví dụ, khi dùng khoáng zircon ($ZrO_2.SiO_2$) đưa vào nguyên liệu hoặc frit làm chất tạo đục, có thể ZrO_2 kết tinh hoặc không hoặc tạo hỗn hợp với những chất khác tùy thuộc thành phần hóa và men, nhiệt độ và thời gian nung.

Khi đưa zircon vào frit, tùy thuộc thành phần hóa và chế độ gia công, zircon có thể hòa tan vào frit thành pha thủy tinh, sau đó khi nung men sẽ kết tinh lại với kích thước tinh thể mịn hơn, hiệu quả đục rất tốt. Trước kia, dùng zircon nghiền rất mịn (100-150$h$trong máy nghiền bi) cho vào men nguyên liệu. Độ hòa tan của zircon trong men nguyên liệu, ngay khi nhiệt độ nung cao, tới 1280°C (sứ vệ sinh) nhỏ hơn nhiều so với trong frit (nhiệt độ nấu 1350 ÷ 1450°C). Trong men nguyên liệu, phần lớn zircon còn ở trạng thái phân tán ban đầu, kích thước khoảng 20 ÷ 30μm. Nguyên nhân hạt không hoà tan tốt còn được giải thích bởi Al_2O_3 và các oxit kiềm cản trở quá trình tách ZrO_2 từ pha lỏng giọt.

Để tạo đục cho men, có thể dùng một số oxít tạo đục khác như TiO_2, SnO_2, ZnO nghiền mịn đưa vào men tạo pha phân tán (không phải là hiện tượng kết tinh lại từ pha thủy tinh). Nhưng phương pháp truyền thống này hiện ít dùng do hiệu quả kém hơn phương pháp dùng $ZrO_2.SiO_2$ nấu thành frít.

Để đưa men lên bề mặt gốm sứ, phải tạo hệ huyền phù men. Trong huyền phù men, đất sét và cao lanh (5 ÷ 10%) đóng vai trò chất làm bền. Huyền phù men còn được làm bền nhờ các chất làm bền huyền phù vô cơ khác (chủ yếu là thủy tinh nước $Na_2O.SiO_2$ hoặc NH_4Cl), làm bền hữu cơ như CMC (carboxyl methyl celuloz), dextrin... Kỹ thuật tráng men đã trình bày phần trên. Nhiệt độ

nung men thường trong khoảng 900 ÷ 1250°C. Trong quá trình nung, pha tinh thể sẽ tách ra từ pha thủy tinh.

Không chỉ ở tác dụng tạo đục, men trang trí bằng các tinh thể kết tinh lại từ pha thủy tinh cũng là phổ biến. Trong trường hợp này, người ta đưa vào men các thành phần giúp men dễ kết tinh như TiO_2, ZnO. Các tinh thể kết tinh lại từ pha thủy tinh khi có chế độ gia nhiệt thích hợp (làm nguội chậm hoặc lưu ở nhiệt độ thích hợp). Khi kết hợp với những oxit màu men kết tinh có thể có những màu sắc rất khác nhau, tạo hiệu quả thẩm mỹ đặc biệt cho sản phẩm. Các tinh thể kết tinh thường là rutil (TiO_2), willemit ($2ZnO.SiO_2$) .

3- Lớp men thủy tinh cấu trúc phân lớp lỏng *(thiên tích)*

Là hiện tượng thủy tinh phân lớp ở trạng thái biến mềm thành những pha thủy tinh dạng lỏng giọt riêng biệt gây hiệu quả đục, loại men này không có cấu trúc tinh thể. Đây là loại men khá đặc trưng cho hệ Li_2O-TiO_2-SiO_2 và CaO-TiO_2-SiO_2.

4- Lớp men gốm thủy tinh *(xitan)*

Những lớp phủ với cấu trúc gốm kết tinh toàn khối (xitan) đã bắt đầu được sử dụng nhằm tăng cường độ bền hóa, bền cơ cho men. Trên thực tế, người ta vẫn dùng những hệ men thủy tinh có khả năng phân lớp với chế độ gia nhiệt thích hợp, tạo những tinh thể mịn (bé hơn 0,5μm) trong toàn khối thủy tinh.

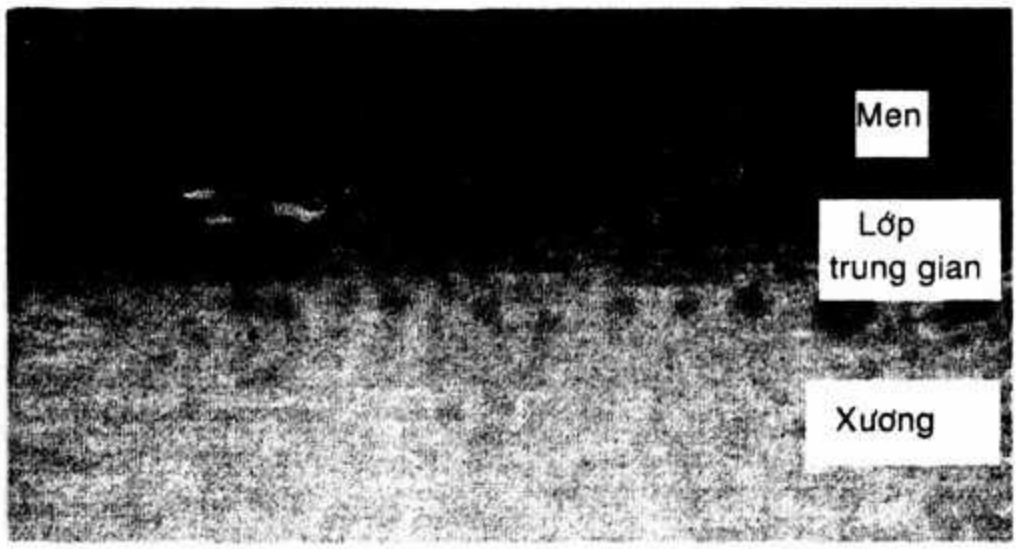
3.2 CẤU TRÚC LỚP TRUNG GIAN GIỮA MEN VÀ MỘC GỐM SỨ

Lớp tiếp xúc, hay lớp trung gian giữa men và mộc xương đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành những tính chất hóa lý và vật lý kỹ thuật của sản phẩm. Do thành phần men và mộc rất khác nhau nên sự hình thành lớp trung gian đảm bảo cho độ bền liên kết giữa men và xương.

Liên kết giữa men - xương có thể phân hai loại như sau:

- Liên kết cơ học (ma sát): men nóng chảy tràn lấp đầy các lỗ xốp của mộc tạo trên bề mặt tiếp xúc liên kết thuần túy cơ học, không bền. Sự tương đương hệ số dãn nở nhiệt giữa men và xương chủ yếu có tác dụng tăng độ bền cho loại liên kết này.

- Liên kết hóa học giữa men và xương: xảy ra tương tác giữa men và mộc trong quá trình kết khối thành xương (khuếch tán hai chiều, hòa tan lẫn nhau) tạo những hợp chất mới có thành phần và tính chất trung gian nằm giữa men và mộc.



Hình 3.4 *Lớp men, lớp trung gian và xương của bán sứ*

Nghiên cứu sự hình thành lớp trung gian của sản phẩm sứ, người ta thấy trong thành phần men, nếu hàm lượng K_2O tăng, cường độ tương tác giữa men và mộc tăng, làm tăng chiều dày lớp tiếp xúc. CaO là thành phần rất phổ biến trong các loại men. CaO có khả năng thấm sâu vào trong mộc và có khả năng tạo khoáng giả wolastonhit $CaO.SiO_2$ ngay ở nhiệt độ nung tương đối thấp (khoảng 900°C). Al_2O_3 và SiO_2 tương tác chậm hơn. Fe_2O_3 sẽ chuyển thành FeO trong quá trình nung, có tác dụng như chất chảy tràn vào trong mộc, tạo pha lỏng giúp tạo mulit với kích thước $3 \div 13\mu m$ theo hướng vào sâu trong lớp men. Mulit của lớp trung gian làm tăng độ trắng của sứ và làm tăng độ bền cơ của nó. Các tinh thể quắc hòa tan vào trong mộc có dạng hình cầu, bao quanh là những vết nứt. Thủy tinh bao quanh tinh thể quắc hòa tan các tinh thể mulit hình kim.

Thành phần lớp trung gian rất khác nhau, một ví dụ có thể là $60 \div 65\%$ thành phần của mộc, $40 \div 35\%$ thành phần của men. Tính chất lớp trung gian còn phụ thuộc vào độ xốp, thành phần khoáng, cấu trúc mộc, điều kiện nung, độ mịn của men, tốc độ làm nguội và những yếu tố khác.

Cấu trúc lớp trung gian còn phụ thuộc vào nhiệt độ nung, thời gian lưu và môi trường lò. Ngoài mulit, lớp trung gian có thể có wolastonhit, ghelenhit, anortit, tridimit, cristobalit (10 ÷ 12%), hỗn hợp khí nitơ, oxy (2 ÷ 5%), khí cacbonic (10 ÷ 13%). Trong lớp trung gian của sứ pha tinh thể bắt đầu hình thành ở 820°C.

Chiều dày lớp trung gian dao động từ 10 ÷ 15μm với fajans, 25÷30μm (có thể tới 80μm) với sứ. Lớp trung gian phát triển tốt với sản phẩm sứ, fajans; kém phát triển với gạch men, nhất là với sản phẩm nung nhanh một lần. Việc dùng men frit cũng làm tăng cường khả năng liên kết của lớp men với xương gạch men.

Vai trò lớp trung gian là rất quan trọng. Sự hình thành lớp trung gian này là điều kiện cơ bản để giảm dần sự khác biệt tính chất cơ lý của men và xương gốm sứ (hệ số dãn nở nhiệt, môđun đàn hồi). Chính sự hình thành lớp trung gian tạo nên liên kết hóa học bền vững giữa men và mộc.

3.3 MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA MEN

Về bản chất, men có cấu trúc thủy tinh, vì vậy các tính chất của men cũng tương tự như các tính chất của thủy tinh. Tuy nhiên, do nhiệt độ nung chảy men thấp, men chỉ phủ một lớp mỏng trên bề mặt xương gốm nên sự thể hiện các tính chất của trạng thái thủy tinh có những đặc trưng riêng.

3.3.1 Nhiệt độ chảy của men

Do có cấu trúc thủy tinh nên nhiệt độ chảy của men không cố định. Nhiệt độ chảy là điểm nhiệt độ men chảy đáp ứng được nhu cầu sử dụng (đủ bóng láng, bám dính, đủ độ sần, mát, độ rạn, đục...). Với nhiều loại sản phẩm tráng men, nhiệt độ nung được xác định theo nhiệt độ chảy của men.

Có nhiều cách xác định nhiệt độ chảy của men: quan sát trực tiếp quá trình chảy từ kính hiên vi nhiệt, xác định T_f trên đường phân tích hệ số dãn nở theo nhiệt độ. Nhưng các phương pháp đều cho kết quả ước lượng. Nhiệt độ chảy thực của men còn phụ thuộc sản phẩm được tráng men, kỹ thuật tạo huyền phù men, lò nung... Với men nguyên liệu, có thể chia thành hai nhóm nguyên liệu khó chảy (K) và dễ chảy (D), rồi ước lượng nhiệt độ chảy của men theo thành phần nguyên liệu theo bảng 3.2 sau đây:

Bảng 3.2 *Dùng hệ số chảy ước lượng nhiệt độ chảy của men*

Nguyên liệu dễ chảy (D)		Nguyên liệu khó chảy (K)		Tỷ lệ K/D và nhiệt độ chảy	
Công thức	Hệ số chảy	Công thức	Hệ số chảy	K/D	Nhiệt độ chảy (°C)
KNO_3	0,47	$MgCO_3$	0,47	2,0	750 ÷ 755
$CaCO_3$	0,56	$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$	0,67	1,5	760 ÷ 765
Na_2CO_3	0,59	$Al_2O_3.2SiO_2$	0,70	1,0	780 ÷ 785
K_2CO_3	0,68	$Ca_3(PO_4)_2$	0,70	0,8	830 ÷ 850
H_3BO_3	0,70	Co_2O_3	0,80	0,5	1025 ÷ 1050
$Na_2B_4O_7.10H_2O$	0,75	SiO_2	1,00	0,3	1200 ÷ 1220
$BaCO_3$	0,87	MgO	1,00	0,2	1300 ÷ 1320
Pb_3O_4	0,98			0,1	1400 ÷ 1450
CaF_2	1,00				
$Na_2B_4O_7$	1,44				

Ví dụ: Tìm nhiệt độ chảy của men có thành phần nguyên liệu như sau: Sođa 20%; đá vôi 13%; quắc 49%; H_3BO_3 10%

Giải: Trước hết tìm hệ số K và D

D: Sođa: $20 \times 0,59 = 11,80$

$CaCO_3$: $13 \times 0,56 = 7,28$

H_3BO_3: $18 \times 0,70 = 12,60$

$D = 11,80 + 7,28 + 12,60 = 31,68$

K: Quắc: $49 \times 1,0 = 49$

Tỷ số $\frac{K}{D} = \frac{31,68}{49,0} = 0,65$

Tra bảng 3.2, có kết quả nhiệt độ chảy của men ≈ 900°C.

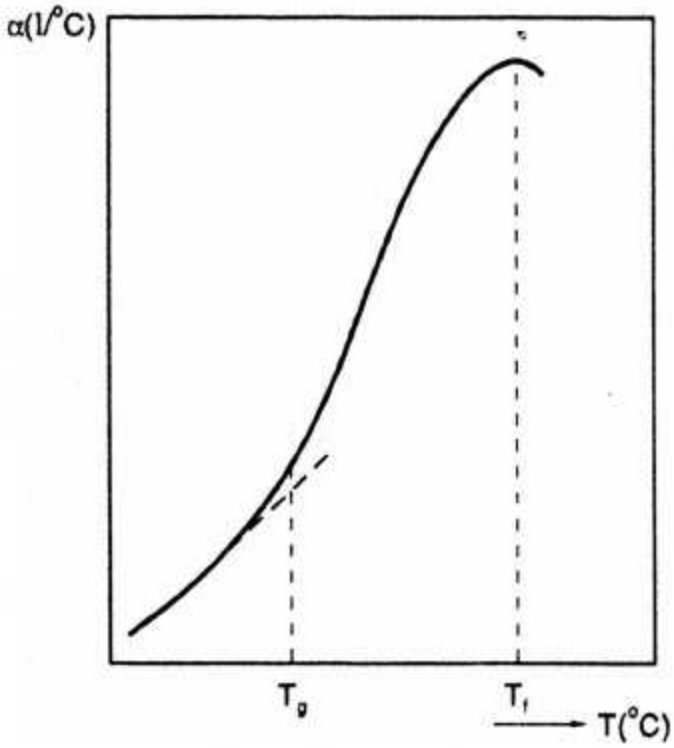
Với thiết bị thử nhiệt độ chảy của men hiện đại như kính hiển vi nhiệt, có thể trực tiếp theo dõi nhiệt độ chảy của men. Những tính toán và thiết bị đo chỉ là ước lượng, nhiệt độ chảy thực của men phải căn cứ trên mẫu thử trong điều kiện thực tế.

3.3.2 Độ nhớt

Men không có nhiệt độ nóng chảy cố định mà chuyển dần từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng trong miền nhiệt độ khá rộng,

gọi là khoảng biến mềm. Về thực chất, sự biến đổi là quá trình biến đổi độ nhớt của men.

Trên biểu đồ α-T (hệ số dãn nở nhiệt - nhiệt độ hay đường cong dilatomet), miền biến mềm trong khoảng T_g - T_f. Đây cũng là đường cong thực nghiệm xác định nhiệt độ bắt đầu chảy của men.



T_g - nhiệt độ tạo thủy tinh

T_f - nhiệt độ chảy dòng

$\Delta T = T_f - T_g$ - khoảng biến mềm

Hình 3.4 *Đường cong đo hệ số dãn nở nhiệt của men*

Độ nhớt phụ thuộc trước hết vào thành phần hóa của men. Các oxit làm tăng độ nhớt của men trong thực tế: SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2. Các oxit kiềm thổ như CaO, MgO tùy thành phần, có thể làm tăng hoặc giảm độ nhớt của men. B_2O_3 là thành phần cũng làm độ nhớt men biến đổi không đơn điệu, dưới 12% làm tăng, trên 20% làm giảm độ nhớt.

Những kết luận trên còn phụ thuộc vào thành phần men thủy tinh cơ sở và có thể phụ thuộc khả năng tạo thủy tinh của các oxit kể trên trong thành phần thủy tinh cơ sở đó.

Trong một số trường hợp nhất định, có thể xác lập quy luật biến đổi độ nhớt như sau:

- Khi thay các ion bán kính nhỏ bằng các ion bán kính lớn thì độ nhớt giảm theo dãy:

$$Be^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$$
$$Zn^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$$
$$Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+}$$
$$Al^{3+} > Ga^{3+};\ \ Si^{4+} > Ge^{4+};\ \ P^{5+} > Sb^{5+}$$

- Độ nhớt cũng giảm khi thay các ion bán kính nhỏ theo dãy:

$$Li^{+} < Na^{+} < K^{+};\ \ B^{3+} < Al^{3+};\ \ Ti^{4+} < Zr^{4+}$$

3.3.3 Độ cứng của men

Độ cứng là khả năng chịu tác dụng lực cơ học mài xiết hoặc ấn lún trên bề mặt của men. Với những đặc tính tác động của lực cơ học lên vật liệu khác nhau, vật liệu sẽ thể hiện khả năng chống tác động khác nhau, nên không có một phương pháp chung đánh giá độ cứng. Có thể xác định độ cứng bằng các phương pháp sau:

- Khả năng chống tác dụng vạch xước
- Khả năng chống ấn lún (độ cứng tế vi)
- Khả năng chống bào mòn.

Do lớp phủ men không đồng nhất và mục đích sử dụng khác nhau, nên không thể dùng một phương pháp thử duy nhất đánh giá độ cứng của men. Mỗi phương pháp đánh giá có ưu khuyết điểm riêng và mỗi phương pháp xác định độ cứng cho kết quả khác nhau, thậm chí như trái ngược. Ví dụ với men PbO-B_2O_3. PbO làm tăng độ bền chống mài mòn nhưng làm giảm độ bền chống vết xước. Độ bền chống mài mòn tăng theo dãy sau: PbO, Al_2O_3, SnO_2, SrO_2, MgO, CaO, B_2O_3, SiO_2...

Với từng sản phẩm cụ thể cũng cần chọn phương pháp xác định thích ứng. Với gạch men, sứ vệ sinh độ cứng được xác định theo độ chống đường vạch (vết xước) để tăng độ bền hóa và tính thẩm mỹ của sản phẩm. Với gạch lát, có thể xác định độ chống bào mòn phù hợp với tính năng sử dụng hơn.

3.3.4 Sức căng bề mặt

Sức căng bề mặt được định nghĩa là năng lượng cần thiết để tạo nên một đơn vị diện tích bề mặt. Sức căng bề mặt lớn làm men khó chảy láng đều trên bề mặt. Sức căng bề mặt quá nhỏ không đủ tạo bề mặt bóng láng cần thiết, dễ làm men bị hút vào trong xương mộc, làm men bị sần, không bóng ("mat").

Sức căng bề mặt của men khi nóng chảy phụ thuộc chủ yếu vào thành phần và nhiệt độ. Với các silicat nóng chảy, ảnh hưởng của mỗi oxit tới sức căng bề mặt có thể được phân loại như sau:

- Nhóm oxit không hoạt hóa bề mặt: Nb_2O_3, Ta_2O_5, SiO_2, GeO_2, SnO_2, TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, Y_2O_3, các oxit nhóm lantan, Ga_2O_3, BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, CdO, MnO, FeO, CoO, NiO, Li_2O, Na_2O. Khi tăng hàm lượng các oxit này, sức căng bề mặt tăng và đường phụ thuộc sức căng bề mặt - thành phần có dạng gần như tuyến tính.

- Nhóm oxit trung gian: As_2O_5, Sb_2O_5, B_2O_3, Bi_2O_3, PbO, K_2O, Rb_2O, Cs_2O, Tl_2O. Các oxit nhóm này hòa tan rất tốt trong silicat kiềm nóng chảy, làm giảm sức căng bề mặt của chúng.

- Nhóm oxit hoạt hóa bề mặt: CrO_3, MoO_3, WO_3, V_2O_5 hòa tan rất kém trong silicat - kiềm nóng chảy, làm tăng đáng kể sức căng bề mặt.

Khi tăng nhiệt độ, sức căng bề mặt giảm rất nhanh. Khi đã biến mềm hoặc chảy hoàn toàn, tốc độ biến đổi sức căng bề mặt sẽ giảm.

Trong thực tế, khi dùng các chất tạo màu lẫn với men. Các chất màu có thể tan lẫn hoặc không tan lẫn có ảnh hưởng nhất định tới sức căng bề mặt men cơ sở.

3.3.5 Độ bền hóa của men và an toàn thực phẩm khi dùng sản phẩm tráng men

Khả năng chống tác nhân ăn mòn của men, trước hết để đảm bảo độ bóng, giữ nguyên giá trị thẩm mỹ trong quá trình sử dụng, bảo quản.

Hiện nay, bảo vệ môi trường là vấn đề quan trọng, các ngành sản xuất phải quan tâm. Trong men sử dụng một số độc tố ảnh hưởng tới sức khỏe con người như chì (Pb), cadmi (Cd), antimoan (Sb), bismut (Bi), bari (Ba), arsenic (As)... Cần chú ý vấn đề môi trường an toàn ngay từ quá trình chuẩn bị phối liệu, nấu frit... nơi các chất độc bay hơi hoặc tiếp xúc với da người lao động.

Trong sản xuất vẫn cần sử dụng những chất trên. Kỹ thuật frit hóa men thường dùng nhằm chuyển các độc tố thành dạng hợp chất khó bị hòa tan hoặc phân hủy trong vật liệu gốm. Hơn nữa, khi đi vào cơ thể qua thực phẩm hoặc nước uống, một phần các độc tố sẽ bị các cơ quan bài tiết thải loại ra ngoài. Chỉ những chất có khả năng tích tụ trong cơ thể vượt quá giới hạn cho phép mới gây hại cho sức khỏe.

Phương pháp thử nhanh có thể như sau: mẫu thử được rửa sạch bằng nước cất, sấy khô, đổ dung dịch axit axetic 4% và lưu ở 20 ± 2^oC trong 24 giờ. Dung dịch thử được đưa vào bình định mức 250 hoặc 1000*ml* đem chuẩn độ theo các phương pháp phân tích thông thường. Lượng chì cho phép phải bé hơn 6*mg/l*, với cadmi không quá 0,5*mg/l*. Với sản phẩm gốm, xác định lượng độc tố thoát ra trên $100cm^2$ bề mặt men (có màu trang trí hoặc không).

Mỗi quốc gia có tiêu chuẩn riêng về hàm lượng độc tố cho phép và ở nước ngoài rất coi trọng vấn đề này. Chúng ta cần lưu ý khi làm các mặt hàng xuất khẩu. Ví dụ, lượng chì kim loại cho phép thoát từ bề mặt men ($mg/100cm^2$): Thụy Điển-3; CHLB Đức-1,5; Phần Lan-0,6; Ytalia-0,5.

Người ta không trang trí men trên bề mặt, nơi tiếp xúc trực tiếp với thức ăn và nước uống, nhất là các men, màu chứa Pb, Cd. Giới hạn tối đa cho phép các chất độc có thể đi vào cơ thể mỗi ngày như sau:

Bảng 3.3 *Hàm lượng maximum độc tố cho phép hàng ngày (mg/ngày)*

Tên nguyên tố		Maximum (*mg/ngày*)	Tên nguyên tố		Maximum (*mg/ngày*)
Chì	Pb	0,01	Arsenic	As	0,01
Cadmi	Cd	0,002	Thiếc	Sn	0,10
Kẽm	Zn	0,05	Bary	Ba	0,05
Antimoan	Sb	0,20	Crom	Cr	0,05
Bismut	Bi	0,05	Cobal	Co	0,05

3.3.6 Cách viết thành phần men theo công thức Serger

Thành phần hóa của men và màu thường được diễn tả rất thuận lợi bởi công thức Serger. Theo cách này, các cấu tử được đưa về dạng đơn oxit và sắp xếp thành từng cột theo qui ước. Hiện nay, có nhiều cách viết thành phần men tên cơ sở công thức Serger.

*Các oxit hóa trị một (R_2O) và hai (RO) nằm chung cột đầu tiên và quy về tỷ lệ sao cho tổng số phần mol của chúng luôn luôn bằng một. Đây là nhóm oxit dễ chảy và cũng thường là các ion biến tính (không tạo pha thủy tinh).

Cột tiếp theo là các oxit bazơ: (Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3...).

Cột cuối là các oxit axit (cũng thường là các ion tạo mạng lưới thủy tinh):

- Hóa trị ba: B_2O_3, Sb_2O_3...
- Hóa trị bốn: SiO_2, ZrO_2...
- Hóa trị năm: V_2O_5, P_2O_5...

Còn những cách biểu diễn hơi khác. Ví dụ:

**Cột đầu tiên luôn là tổng số mol oxit kiềm và kiềm thổ được quy về đơn vị như trên.

Cột tiếp theo là các oxit hóa trị ba, bốn và năm.

Cột cuối thường là những anion có trong thành phần.

Theo nguyên tắc này, men có dạng biểu diễn như sau:

$$\begin{cases} x.RO \\ y.R_2O \end{cases}$$ a.X_2O_3 b.YO_2 c.Z_2O_5 (cột cho các anion khác)

$x + y \equiv 1$.

trong đó: R_2O : Cu_2O, Na_2O, K_2O, Li_2O...

RO : PbO, ZnO, BaO, MgO, CaO, FeO, CoO, NiO...

X_2O_3 : Al_2O_3 ,Fe_2O_3 ,Cr_2O_3,B_2O_3 , Mn_2O_3...

YO_2 : SiO_2, ZrO_2, SnO_2, TiO_2...

Z_2O_5 : V_2O_5, P_2O_5...

Với cách viết này, tính toán công thức phối liệu khá thuận tiện và đặc biệt, khi so sánh với hệ "côn" Serger chuẩn có thể so sánh và ước lượng nhiệt độ chảy của men. Các oxít kiềm và kiềm thổ thuộc nhóm oxít dễ chảy. Các oxít khó chảy khác có tỷ lệ so với nhóm dễ chảy (tổng phần mol luôn bằng một) càng cao, men càng khó chảy. Theo thực nghiệm: cứ 0,1 mol SiO_2 làm tăng nhiệt độ chảy lên 20°C (cho tới 2,5 mol SiO_2). Do đó, ghi công thức theo kiểu Serger tiện dụng và rất phổ biến trong kỹ thuật gốm sứ.

Bảng 3.4 *Thành phần một số loại men viết theo công thức Serger*

Loại men	Nhiệt độ nung (°C)	R_2O + RO	X_2O_3 (oxit bazơ)	YO_2 và B_2O_3 (oxit axit)
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Men sống Men trong	1225 ÷ 1250	0,3 K_2O 0,7 CaO	0,4 Al_2O_3	4,0 SiO_2
Men trang trí màu	1350 ÷ 1410	0,36 K_2O 0,64 (CaO + MgO)	0,81 Al_2O_3	8,45 SiO_2
Men sứ cao áp	1200 ÷ 1300	0,2 K_2O 0,8 (CaO + MgO)	0,6 Al_2O_3 0,08 Fe_2O_3	3,97 SiO_2
Men chì cho gốm mỹ nghệ	950 ÷ 1050	0,6 PbO 0,3 CaO 0,1 Na_2O	0,2 Al_2O_3	3,0 SiO_2

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Men chì cho gốm mỹ nghệ	1100	0,1 (Na_2O + K_2O) 0,2 (CaO + MgO) 0,7 PbO	0,2 Al_2O_3	2,0 SiO_2 0,33 SnO_2
	1080	0,2 (K_2O + Na_2O) 0,1 CaO 0,4 BaO 0,3 SrO	0,3 Al_2O_3	3,0 SiO_2
Men frit frit bor	-	0,19 Na_2O 0,12 K_2O 0,69 CaO	0,37 Al_2O_3	2,17 SiO_2 1,16 B_2O_3
Frit chì	-	0,06 (Na_2O + K_2O) 0,94 PbO	0,07 Al_2O_3	1,23 SiO_2
Frit bor-chì		0,17 (Na_2O + K_2O) 0,30 CaO 0,53 PbO	0,12 Al_2O_3	2,72 SiO_2 0,69 B_2O_3
Men chì	930	0,13 (Na_2O + K_2O) 0,22 (CaO + MgO) 0,65 PbO	0,12 Al_2O_3	1,84 SiO_2 0,13 B_2O_3
Men chì	1080	0,12 (Na_2O + K_2O) 0,55 (CaO + MgO) 0,33 PbO	0,13 Al_2O_3	1,73 SiO_2 0,53 B_2O_3
Men gạch gốm	1000	0,39 Na_2O 0,61 CaO	0,68 Al_2O_3	4,51 SiO_2 1,32 B_2O_3 (0,42 ZrO_2)
Men gạch gốm	1060	0,45(Na_2O + K_2O) 0,55 (CaO + MgO)	0,44 Al_2O_3	3,75 SiO_2 0,67 B_2O_3 (0,42 ZrO_2)
Men gạch gốm	1120	0,26 (K_2O + Na_2O) 0,74 CaO	0,63 Al_2O_3	4,56 SiO_2 0,32 ZrO_2 1,28 B_2O_3
Men trong không chì	1000	0,1 K_2O 0,9 CaO	0,1 Al_2O_3	0,60 SiO_2 0,9 B_2O_3
Men trong không chì	1120	0,75 (K_2O + Na_2O) 0,25 CaO	0,40 Al_2O_3	3,20 SiO_2 0,50 B_2O_3

3.4 TRANG TRÍ MEN BẰNG MÀU

3.4.1 Phân loại

Có nhiều phương pháp trang trí bề mặt sản phẩm gốm như tạo men thủy tinh màu, dùng chất màu, tạo hình nổi trên bề mặt men. Trong phần này, chúng ta chỉ quan tâm tới trang trí men bằng màu (hay màu cho men gốm sứ).

Để trang trí màu cho men, trước hết cần chế tạo các chất màu và sau đó là kỹ thuật đưa màu lên men. Màu sắc có được phụ thuộc thành phần và cấu trúc chất tạo màu và chất chảy, thành phần pha thủy tinh men nền và cách thức trang trí.

Tùy theo vị trí lớp màu trang trí so với lớp men nền, có thể phân thành:

- Màu trên men
- Màu dưới men.

3.4.2 Khả năng tạo men thủy tinh màu

Ta biết, men thường có cấu trúc thủy tinh. Cấu trúc của men nền ảnh hưởng quyết định tới các dạng màu dùng để trang trí men. Vì vậy nên xem xét trên cơ sở quá trình tạo màu thủy tinh.

Trong ô mạng thủy tinh silicat, cấu tử tạo màu có thể là:

- Các ion tạo mạng lưới thủy tinh:

  B^{3+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, As^{3+}, P^{5+}

- Các ion biến tính:

  Na^{+}, K^{+}, Li^{+}, Rb^{+}, Cs^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}

- Các ion trung gian có thể tạo thủy tinh hay không tùy thuộc vào thành phần thủy tinh cơ sở:

  Ti^{4+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Be^{2+}, Zr^{4+}

Thủy tinh có màu khi trong thành phần có các cấu tử gây màu. Tùy bản chất hóa học trong thủy tinh, các cấu tử gây màu được phân ra thành những nhóm:

1- Nhóm tạo màu ion:

Fe^{2+},Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}...

2- Nhóm tạo màu keo, phân tử:

Ag, Au, Cu, Se; Se-CdS, Ti-Ce

1- Nhóm tạo màu ion

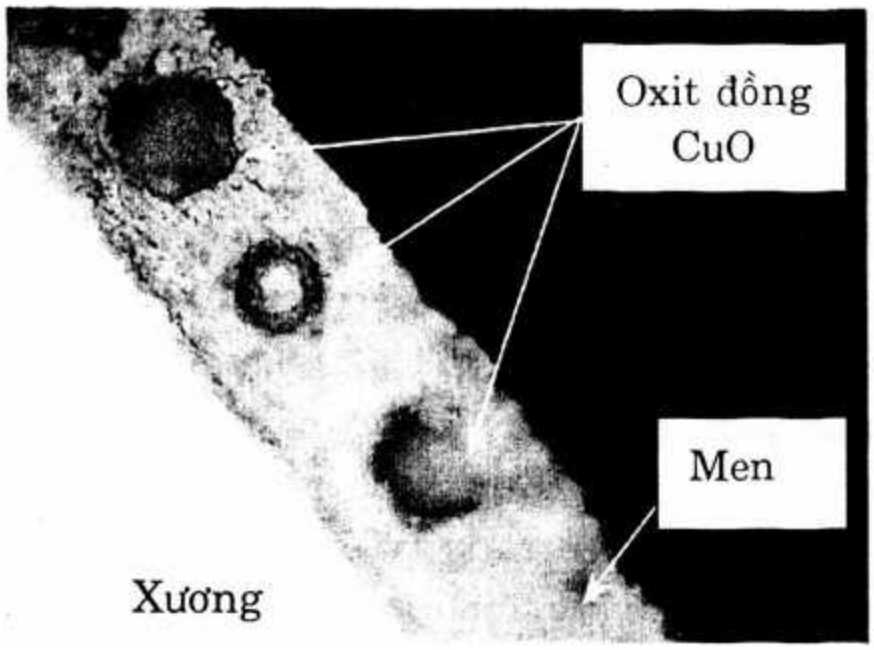
Đây là nhóm màu phổ biến nhất. Các chất tạo màu loại này có màu sắc phụ thuộc hóa trị của ion, vì vậy môi trường nung có ảnh hưởng lớn tới màu sắc nhóm màu này do phản ứng oxy hóa - khử làm biến đổi hóa trị của các ion.

Trong một số cách phân loại khác, nhóm màu này có thể thuộc về nhóm màu đơn oxit. Khi dùng với mục đích trang trí cho men, các đơn oxit dễ hòa tan trong men ở dạng ion tạo nên màu trong thủy tinh làm màu trang trí không rõ nét. Hơn nữa, những màu loại này cũng có thể bị biến đổi số oxy hóa do môi trường hoặc dễ phản ứng với những oxit màu khác, làm màu định trang trí bị biến đổi.

Trong thực tế, do điều kiện công nghệ, người ta trộn các oxít thuộc nhóm tạo màu ion vào men nguyên liệu hoặc frít, tráng men rồi nung men chảy. Các oxít màu không đủ điều kiện hòa tan, không bao giờ tan hoàn toàn. Ví dụ: trộn CuO vào men nguyên liệu, sau khi nung ta có men xanh đồng. Trên ảnh kính hiển vi quang học (H 3.5), ta vẫn thấy đồng chưa tan hết vào men. Men là hệ không đồng nhất, nhưng khi phân tích X-ray có thể không phát hiện pha tinh thể.

Bảng 3.5 *Màu của các chất màu ion*

Ion gây màu	Màu	Ghi chú
Co^{2+}	Tím xanh	Màu đặc trưng của cobal
Ni^{2+}	Tím	Trong thủy tinh canxi
	Xanh nâu	Trong thủy tinh kiềm
Nd^{3+}	Tím	
Ce^{4+}	Vàng	Ce^{3+} không tạo màu
Cr^{3+}	Xanh lá cây	Luôn cùng tồn tại
$[CrO_4]^{2-}$	Vàng	
Mn^{3+}	Tím	Mn^{2+} có màu vàng nhạt
Cu^{2+}	Xanh đồng	Cu^{+} không tạo màu
Fe^{3+}	Nâu vàng	Màu rất sậm khi có TiO_2
$Fe^{2+}+Fe^{3+}$	Xanh ve chai	Không khử hoàn toàn thành Fe^{2+}
$(UO_4)^{2-}$	Vàng xanh	



***Hình 3.5**: Oxít tạo mầu không tan hết, men không đồng nhất cấu trúc.*

2- Chất tạo màu dạng keo

Trong trường hợp này, men được nhuộm màu nhờ các tinh thể kim loại có kích thước hạt keo (đường kính hạt có kích thước xấp xỉ kích thước của bước sóng ánh sáng tới). Chất tạo màu chính là Au, Ag, Cu. Ngoài ra các phân tử Se-CdS hoặc Se (trong môi trường khử, không có S) ở kích thước hạt keo.

Màu sắc của chất tạo màu dạng này phụ thuộc kích thước hạt keo. Thường phải có chế độ nhiệt rất nghiêm ngặt để đảm bảo kích thước hạt theo đúng yêu cầu. Khi đường kính hạt bé hơn $5nm$, thủy tinh chưa có màu. Phải nâng nhiệt độ tới xấp xỉ T_g lưu một thời gian thích hợp, hạt từ $10nm$ trở lên, thủy tinh bắt đầu có màu.

Kích thước hạt lớn quá $100nm$, tác dụng màu chuyển sang cơ chế tán xạ. Ví dụ, với hàm lượng 0,2% Au (đưa vào phối liệu ở dạng $AuCl_3$), các hạt vàng có kích thước $5 \div 60nm$ cho màu đỏ ngọc vàng. Thủy tinh cơ sở thường phải chứa 1% SnO đóng vai trò chất ổn định màu. Với các chất gây màu dạng keo, màu sắc sẽ biến đổi theo chế độ nhiệt do biến đổi số lượng và kích thước hạt (các chất màu ion không có hiện tượng này).

Men đục: khi hạt có kích thước khoảng $200nm$, men (hoặc hệ thủy tinh) có hiện tượng đục do tán xạ ánh sáng. Để tạo men đục, pha phân tán có thể là pha tinh thể hoặc pha thủy tinh

Men có màu đục trắng sữa, hơi trong khi các hạt có kích thước $1 \div 3\mu m$ và tỷ lệ $\sim 10^3$ *hạt/mm*^{3}. Chất tạo đục có thể là những florit

Na_3AlF_3, CaF_2, Na_2SiF_6. Sau khi các muối này hòa tan, bay hơi trong thủy tinh, pha tinh thể còn lại là NaF và CaF_2. Các chất tạo đục loại này có tác dụng chủ yếu với men cơ sở là men trong. Các hợp chất chứa phốt-pho có tác dụng làm đục yếu hơn (P_2O_5 3 ÷ 5%), khi kết hợp với các florit, hiệu quả đục sẽ tăng mạnh.

Chất tạo đục có thể là những tinh thể được nghiền mịn trộn lẫn vào men frit, khi hấp lại có khả năng tạo đục như TiO_2, ZnO, ZrO_2, $ZrO_2.SiO_2$... Khi kích thước hạt tới ~10μm, ánh sáng không thấu qua được nữa, hoàn toàn đục. Kích thước hạt lớn hơn, độ bền cơ giảm mạnh. Các loại men dùng cho gạch ốp lát còn dùng $ZrO_2.SiO_2$ nấu lẫn tan vào với frit. Sau đó, với chế độ nhiệt độ thích hợp khi nung, tinh thể zircon sẽ kết tinh lại, thành những tinh thể nhỏ có tác dụng gây đục.

3.4.3 Chất màu có cấu trúc tinh thể

Các loại men trang trí trên cơ sở thủy tinh màu có nhược điểm khó tạo những hình mẫu sắc nét (do sự hòa tan trong toàn khối thủy tinh). Một số màu dạng keo rất khó tạo do chế độ công nghệ phức tạp.

Để tạo nên những màu sắc trang trí đẹp, bền hóa, bền cơ và công nghệ đơn giản người ta tạo những chất màu gốm tinh thể (*pigment*). Về bản chất cấu trúc, các pigment là các chất tạo màu có cấu trúc tinh thể. Các tính chất của màu phụ thuộc vào cấu trúc ô mạng tinh thể mang màu, nếu tinh thể mang màu là những tinh thể bền thì màu cũng sẽ bền. Khi tạo các chất màu, trước hết cần xác định độ bền ô mạng của các tinh thể làm nhiệm vụ chất mang màu. Trên cơ sở các tinh thể có cấu trúc ô mạng bền, người ta đưa thêm các chất gây màu. Các chất gây màu thường là các nguyên tố nhóm kim loại chuyển tiếp có vỏ điện tử bất thường, dễ gây sai sót trong ô mạng tinh thể, tạo nên những tâm hấp thụ màu.

Phân loại các chất màu loại này, theo bản chất của tinh thể mang màu. Những tinh thể bền ở nhiệt độ cao có khả năng dùng làm chất mang màu, trong đó thường gặp nhất là spinel. Một số tinh thể thường làm chất mang màu như sau:

- Spinel loại một ($MgO.Al_2O_3$)
- Spinel loại hai ($2ZnO.TiO_2$)
- Zircon ($ZrO_2.SiO_2$)

- Baddleyit (ZrO_2)
- Granat ($2CaO.Al_2O_3.3SiO_2$)
- Corund (Al_2O_3)
- Willemit ($2ZnO.SiO_2$)
- Perovskit ($CaO.TiO_2$)
- Mulit ($3Al_2O_3.2SiO_2$)
- Olivin ($CoO.SiO_2$).

1- Chất màu spinel loại một

Công thức tổng quát có dạng: $\mathbf{X^{2+}Y^{3+}O_4}$

trong đó: $\mathbf{X^{2+}}$: Mg^{2+}, Zn^{2+}. Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}

$\mathbf{Y^{3+}}$: Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Mo^{3+}, W^{3+}.

Sự thay thế MgO bởi các cation hóa trị hai và spinel có khả năng thế đồng hình là nguyên tắc tạo màu spinel loại một. Loại màu này có độ chịu lửa rất cao. Khi tổng hợp thường dùng chất khoáng hóa để giảm nhiệt độ tạo spinel. Dùng axit boric 2% làm chất khoáng hóa cho phép tạo spinel ở nhiệt độ 1300 ÷ 1350°C . Cơ chế quá trình là khuếch tán ở pha rắn, vì vậy, kích thước hạt đóng vai trò rất quan trọng.

Các màu cơ bản của spinel loại một:

Xanh nikel : $NiO.Al_2O_3$

Xanh spinel : $FeO.Al_2O_3$;
$NiO.Al_2O_3$; $CdO.Cr_2O_3$

Đen spinel : $FeO.V_2O_3$; $MgO.V_2O_3$; $ZnO.V_2O_3$

Nâu spinel : $CoO.Al_2O_3$; $FeO.Cr_2O_3$; $MgO.Fe_2O_3$;
$NiO.Fe_2O_3$; $ZnO.Fe_2O_3$; $MnO.Al_2O_3$; $MnO.V_2O_3$

Xanh spinel : $FeO.Al_2O_3$; $CdO.Cr_2O_3$; $CoO.Cr_2O_3$
$MgO.Cr_2O_3$; $NiO.Cr_2O_3$; $ZnO.Cr_2O_3$

Trắng spinel : $ZnO.Al_2O_3$; $MgO.Al_2O_3$

2- Màu spinel loại hai

Công thức tổng quát có dạng $\mathbf{X^{2+}Y^{4+}O_4}$

trong đó: $\mathbf{Y^{4+}}$ là Ti^{4+} và Sn^{4+}

$\mathbf{X^{2+}}$ tương tự như ở trường hợp màu spinel loại một.

Phản ứng tạo tinh thể spinel bắt đầu từ 1000 ÷ 1200°C.

Đặc tính chủ yếu của màu loại này do khả năng phản ứng tạo khoáng ở nhiệt độ thấp hơn, khoáng dễ bị hòa tan trong men thủy

tinh nền khi ở nhiệt độ cao hơn, màu spinel loại hai có khả năng phủ màu lớn. Chính vì vậy, màu loại này thích hợp với việc làm men màu cho thủy tinh, men màu trên men cho công nghệ gốm sứ.

Các màu cơ bản:

Trắng : $2ZnO.TiO_2$
Da cam : $2MnO.TiO_2$
Nâu : $2FeO.TiO_2$; $2MnO.TiO_2$
Xanh Cobal : $2CoO.TiO_2$; $2CoO.SnO_2$

3- Màu trên cơ sở ZrO_2

Nhóm màu trên cơ sở khoáng zircon ($ZrO_2.SiO_2$) và baddeleyit (ZrO_2) cũng chiếm vai trò quan trọng. Tông màu nhóm này sáng hơn. Ví dụ, các màu xanh sáng, xám nhạt...

Chất tạo màu chủ yếu với khoáng loại này là vanadi (V_2O_5 mịn ở kích thước hạt keo hấp phụ lên bề mặt tinh thể chất mang màu). Nhóm chất màu baddeleyit có thể dùng làm chất mang màu, như trong trường hợp các màu tím (*pink*) nhóm Cr-Al, Cr-Sn, Mn-Al.

Kỹ thuật tạo màu dạng này không đơn giản, phải đảm bảo quy trình công nghệ phức tạp với những chất khoáng hóa thích hợp (một trong nhóm khoáng hóa dùng cho nhóm màu này là các muối florit kiềm). Hiệu ứng màu phụ thuộc thành phần chất chảy, nhiệt độ nung và môi trường khí khi nung.

Nhóm màu cơ bản:

- Xanh sáng Zr-Si-V, nâu Zr-Si-Mn
- Xanh sẫm Zr-Si-Cr, vàng Zr-Si-Tb, Zr-Si-Pr
- Hồng Zr-Al-Mn-Fe-Cr...

Các nguyên tố hiếm được đưa vào trong nhóm màu này đem lại những màu sắc rất riêng. Màu trên cơ sở khoáng zircon không bền bằng màu khoáng baddelyeit.

4- Màu trên cơ sở khoáng granat

Công thức tổng quát: $\mathbf{3XO.Y_2O_3.3ZO_2}$

trong đó: $\mathbf{X^{2+}}$ và $\mathbf{Y^{3+}}$ tương tự như trên

$\mathbf{Z^{4+}}$ có thể là Si, Sn và ZrO_2, SnO_2, hoặc ngay cả anion PO_4^{3-} khi đảm bảo cấu trúc granat.

Nhiều loại đá quý có cấu trúc khoáng granat (ngọc thạch lựu). Trong tự nhiên được tạo thành ở điều kiện nhiệt độ và áp suất rất

cao. Trong công nghệ được tổng hợp khi dùng chất khoáng hóa thích hợp ở nhiệt độ 1100 ÷ 1200°C.

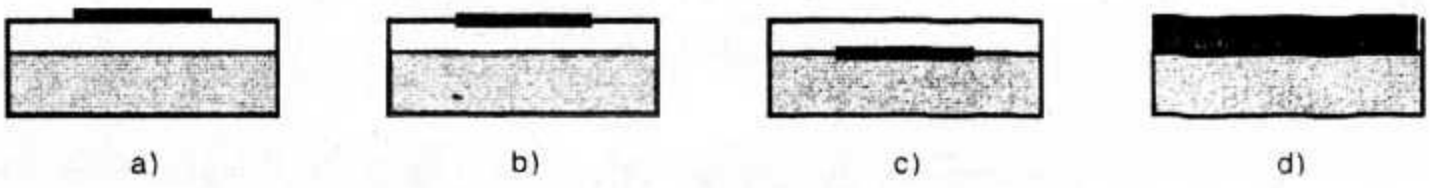
Trên cơ sở nguyên tắc này, còn có thể kể tới rất nhiều loại màu khác. Ví dụ như trên cơ sở khoáng corund, oxit crom có thể kết hợp tạo màu hồng tím (*pink*), oxit mangan tạo màu hồng mangan. Các chất màu này cũng tương tự màu trên khoáng baddelit, nghĩa là hạt keo tạo màu hấp phụ lên bề mặt tinh thể chất mang (trong trường hợp này là corund). Các màu với tinh thể willemit ($2ZnO.SiO_2$), khi thay ZnO bằng các oxit nhóm kim loại chuyển tiếp khác sẽ có màu ổn định.

Các khoáng titanit, mulit, cordierit cũng có khả năng tạo màu theo những nguyên lý đã trình bày ở trên.

3.5 PHÂN LOẠI THEO VỊ TRÍ TRANG TRÍ GIỮA MEN VÀ MÀU

Xét theo vị trí tương đối giữa men và lớp màu trang trí, có thể phân thành:

- Màu trên men (lớp trang trí trên bề mặt men, trong nhiều trường hợp màu hơi chìm vào trong men).
- Màu dưới men (lớp trang trí nằm giữa xương và men)
- Men thủy tinh màu (men có bản chất là thủy tinh màu).



***Hình 3.5** Vị trí tương đối giữa màu và men*
a) Màu trên men; b) Màu chìm vào men
c) Màu dưới men; d) Men thủy tinh màu

Về kỹ thuật tráng men, thường màu dưới men được đưa lên mộc, tráng men lên trên, sau đó đem nung. Các màu dưới men được lớp men bảo vệ chống lại tác dụng hủy hoại cơ học, hóa học và môi trường. Với màu trên men, màu được đưa lên men khi lớp men nền đã ổn định. Nhiệt độ nung sau đó vừa đủ để màu đủ bóng và bám chắc vào men, nhiệt độ nung xấp xỉ nhiệt độ biến mềm của men. Màu trên men có các tông màu phong phú và tươi hơn. Men thủy tinh màu đơn điệu, không thể trang trí những hình phức tạp. Do các phần tử tạo mầu (không phân biệt cấu trúc tinh thể hay thủy tinh) lẫn trong pha thủy tinh, men còn có tên mầu trong men.

3.5.1 Chế tạo màu dưới men

Có nhiều cách chế tạo màu dưới men. Ở đây, ta giới hạn trong khuôn khổ phương pháp đơn giản và cơ bản là trộn lẫn phối liệu thích hợp các chất màu và chất chảy, ta tạm gọi đó là các bột màu. Trong thương mại, thường bán các dạng bột màu, có thể dùng theo chỉ dẫn.

Như vậy, bột màu dưới men sẽ gồm ba phần:

Chất chảy + chất màu cơ bản + phụ gia (hoặc chất độn)

Chất lượng của bột màu phụ thuộc trước hết vào chất màu cơ bản:

1- Chất màu cơ bản *(màu gốc)*

Chất màu (*pigment*) được chế tạo bằng cách trộn các phối liệu theo tỷ lệ thích hợp (ví dụ xem các bảng phụ lục), nghiền trộn cho đủ độ mịn và đồng nhất. Để tăng độ đồng nhất, cố gắng dùng các nguyên liệu có độ phân tán cao, hoặc dung dịch muối của các kim loại gây màu trộn với những chất tạo khoáng được nghiền mịn. Trong quá trình nung, các muối này sẽ phân hủy thành oxit.

Phối liệu được nung ở nhiệt độ thích hợp để tạo khoáng có mang màu cần thiết, nhờ đó chất màu bền. Sau khi nung, do có sự kết khối, kích thước hạt chất màu khá lớn, phải nghiền lại thật mịn, lúc này màu nghiền càng mịn càng tốt.

2- Chất chảy và phụ gia *(chất độn)*

Để tiết kiệm và tăng hiệu quả màu, tăng độ bền liên kết giữa bột màu và xương mộc cũng như với men cơ sở, phải dùng chất chảy và chất độn nghiền chung với chất màu. Tỷ lệ thích hợp giữa chất màu, chất chảy và phụ gia (chất độn) xác định bằng thực nghiệm.

Có thể dùng luôn men cơ sở, tức là men của sản phẩm gốm hoặc sứ mà ta định trang trí, làm chất chảy, cũng có thể dùng chất chảy là các loại frit. Vai trò của chất chảy với bột màu dưới men không quan trọng như với bột màu trên men, trong rất nhiều tài liệu người ta không nhắc tới chất chảy trong trường hợp này.

Trong kỹ thuật chế tạo màu rất hay dùng các chất độn, bản thân chúng không có tác dụng gây màu, nhưng chúng có khả năng tôn màu sắc đẹp lên hoặc tạo nên màu cùng tông với màu cơ bản nhưng cường độ màu khác. Ví dụ khi cần tạo màu xám, có thể dùng

ZnO như chất độn trộn với màu đen. Với các chất màu dưới men chất độn có thể là Al_2O_3, $Al(OH)_3$, ZnO cho các tông màu xanh, CaO, BaO, SiO_2, cao lanh kết khối, mảnh sứ nghiền mịn... Chất chảy là chất tạo liên kết bền giữa chất màu và men nền, thường là frit, hoặc men của chính sản phẩm gốm sứ mà ta đang định trang trí.

3- Men nền cơ sở

Yêu cầu quan trọng nhất với men cơ sở là không hòa tan bột màu và phù hợp với màu trang trí. Trong nhiều trường hợp, men nền cơ sở được dùng làm chất chảy.

4- Nhiệt độ và môi trường nung

Nhiệt độ và môi trường nung ở đây là chỉ nhiệt độ và môi trường nung sản phẩm gốm sứ, không phải nhiệt độ nung chất màu. Phải giữ sao cho chất màu không bị phản ứng tạo màu phụ không mong muốn.

Trong rất nhiều trường hợp, đặc biệt khi nung các sản phẩm mỹ nghệ dân gian cổ truyền, do ứng dụng kỹ thuật trộn các chất tạo màu trực tiếp vào men sống, không sử dụng kỹ thuật làm bền màu bằng cách tạo khoáng bền, màu sắc sản phẩm phụ thuộc nhiều vào khả năng hòa tan chất màu trong men. Môi trường nung là kỹ thuật quan trọng nhất khống chế màu sắc mong muốn.

3.5.2 Màu trên men

Màu trên men, về cơ bản cũng giống như màu dưới men, nghĩa là cũng gồm ba thành phần chính là:

Chất màu + chất chảy + phụ gia (chất độn)

Khác biệt chính giữa hai loại màu này là chất chảy. Trong trường hợp này, chất chảy sẽ là thủy tinh hoặc frit chảy ở nhiệt độ thấp. Do yêu cầu kỹ thuật khác đi (tráng trên bề mặt men nền), nhiệt độ hấp men thấp hơn so với nhiệt độ màu dưới men nên màu trên men phong phú hơn rất nhiều.

Trong kỹ thuật thường có hai loại màu trên men:

- Màu nung ở 600 ÷ 850°C
- Màu nung ở nhiệt độ trên 850°C.

Màu hấp ở nhiệt độ thấp, khoảng 600 ÷ 850°C được dùng nhiều hơn. Màu ở vùng nhiệt độ thấp phong phú, đẹp hơn nhưng độ bền hóa, bền cơ kém hơn. Chất chảy phải đảm bảo láng chảy đều, đẹp

và có khả năng bám dính tốt với men nền ở nhiệt độ biến mềm của men nền hấp ở nhiệt độ cao trên 850°C...

Chất chảy phổ biến nhất là các frit chứa PbO. Một số chất chảy cho trong bảng sau:

(1) 1,00 PbO 1,25 SiO_2
biến mềm ở 540°C, thích hợp với màu đỏ sắt

(2) 1,00 PbO 0,70 SiO_2
biến mềm ở 540°, thích hợp với màu đỏ, xanh

(3) 0,45 Na_2O 0,90 B_2O_3 1,43 SiO_2
0,15 K_2O
0,40 PbO
dùng cho màu xanh nhạt

(4) 0,35 Na_2O 0,69 B_2O_3 2,88 SiO_2
0,50 K_2O
0,15 PbO
dùng cho màu tím sẫm

(5) 0,17 Na_2O 0,56 B_2O_3 0,88 SiO_2
0,83 PbO
dùng cho màu tím sẫm

(6) 0,16 Na_2O 0,32 B_2O_3 1,06 SiO_2
0,84 PbO
dùng cho màu xám, xanh, đỏ sắt

(7) 1,00 PbO 0,15 B_2O_3 0,94 SiO_2
dùng cho màu vàng và xanh dương

(8) 0,85 Na_2O 0,70 B_2O_3 1,71 SiO_2
0,15 PbO
dùng cho màu xanh dương

(9) 1,00 PbO 0,73 B_2O_3 0,28 SiO_2
dùng cho màu tím

(10) 1,00PbO 0,25 B_2O_3 1,08 SiO_2
dùng cho các tông màu xanh

(11) 1,00 PbO 3,31 B_2O_3
dùng cho màu xanh sáng

(12) 1,00 PbO 0,60 B_2O_3 1,26 SiO_2
dùng cho màu xanh

(13) 1,00 PbO 0,50 B_2O_3 0,60 SiO_2
chất chảy trung tính dùng cho màu vàng, nâu, xanh, đỏ

(14) 0,29 Na_2O 0,64 B_2O_3 0,98 SiO_2

0,03 K_2O
0,16 ZnO
0,52 PbO
dùng cho màu tím.

Màu trên men có thể chuẩn bị bằng nhiều phương pháp khác nhau:

- Nghiền chất màu lẫn với chất chảy
- Frit hóa chất màu cùng với chất chảy
- Nấu lẫn chất màu cùng với chất chảy.

3.6 MỘT SỐ MÀU DÙNG PHỔ BIẾN

Đỏ sắt: là màu dùng phổ biến nhất, do tương đối đơn giản về mặt công nghệ. Các tông màu khác nhau được thể hiện nhờ các chất độn khác nhau.

Fe_2O_3 17 ÷ 20%
Chất chảy số 1: 83 ÷ 80%
Phụ gia độn: MgO, CaO, ZnO...

Đỏ crôm: $PbCrO_4$.PbO 22%
Chất chảy số 2: 78%

Đỏ selen: Chất màu: nung CdO với Se, hoặc $CdCO_3$ và Se ở nhiệt độ 450 ÷ 650°C trong môi trường oxy hóa. Trong đó hàm lượng Se ảnh hưởng tới các màu sắc như sau:

12 ÷ 15% Se da cam tươi
16 ÷ 18% Se đỏ lửa
18 ÷ 20% Se đỏ sậm.

Xanh cobal: chất màu cơ bản dùng CoO, ngoài ra là các oxit như CaO, BaO, MgO, ZnO. Màu trên men dùng cobal không nên cho Al_2O_3 trong thành phần. Màu cobal nói chung rất bền nhiệt và bền hóa.

Xanh cơ bản	: CoO. SiO_2	20%
	Chất chảy số 3	80%
Xanh sậm	: CoO. Al_2O_3	5 ÷ 30%
	Chất chảy số 3	85 ÷ 70%
Xanh	: 0,5CoO. 0,5 CuO. Al_2O_3	15 ÷ 30%
Thổ nhĩ kỳ	: Chất chảy số 12	85 ÷ 70%
Xanh	: 0,5CoO. 0,5ZnO. Cr_2O_3	20%
	Chất chảy số 12	80%

Màu đen: Màu đen thường có trong thành phần tổ hợp những oxit Fe, Co, Mn và Cr với nhiệt độ nung 1200 ÷ 1300°C.

$CoO.\ Mn_2O_3.\ Cr_2O_3$	22%
Chất chảy số 1	78%

Màu nâu: phổ biến là chất màu của oxit sắt với oxit kẽm. Oxit kẽm càng nhiều, màu càng chuyển sang tông sáng. Tông màu nâu tối khi có thêm các oxit Fe_2O_3 và Cr_2O_3. Các màu nâu khác cũng có thể tạo được với các oxit Mn, Ni và Co và các chất độn như Al_2O_3, BaO, CaO. Nhiệt độ nung hỗn hợp là 900°C.

Nâu nhạt	: 0,25 Fe_2O_3.ZnO	15 ÷ 20%
	Chất chảy số 13	85 ÷ 80%
Nâu	: $Fe_2O_3.\ Cr_2O_3$	20%
	Chất chảy số13	80%

Xanh crôm: trước kia, thường dùng màu xanh đồng, màu Crôm bền cơ, bền hóa hơn rất nhiều. Thường dùng chất độn như CoO,Al_2O_3,ZnO,Fe_2O_3, NiO,CaO và mảnh sứ nghiền mịn. Chất chảy giàu PbO, nhưng các oxit kiềm có thể làm biến màu sang phía tông màu vàng. Nhiệt độ nung màu thường trong khoảng 1200-1300°C.

Xanh cơ bản	: Cr_2O_3	20%
	Chất chảy số 10	80%

Các thành phần khác có thể như sau:

Màu vàng: phần lớn các màu vàng chứa oxit antimoan và chì. Màu thường không bền, dễ hỏng trong môi trường khử. Do oxit chì đóng luôn vai trò chất chảy, chất màu được nấu chung với chất chảy, nghiền mịn và dùng làm bột màu. Chất độn thường dùng là ZnO, Fe_2O_3, Al_2O_3 và SiO_2, ngoài ra còn có thể có các oxit vanađi, uran, titan và sắt.

Vàng napples	: 0,65 PbO 0,15 Al_2O_3	
	0,35 CaO 0,3 Sb_2O_3 0,35 SnO_2	
Vàng nâu	: $Fe_2O_3.\ Al_2O_3$	18%
	Chất chảy số 7	82%

Màu trắng: màu thường dùng hỗn hợp oxit SnO_2 và ZrO_2. Sau khi nung, tạo liên kết tốt với mảnh, tuy nhiên bề mặt sần, không bóng (*mat*). Màu mat còn được chế bằng cách trộn chất chảy với ZnO. Chú ý độ tinh khiết của nguyên liệu.

Có nhiều cách trang trí màu. Có thể vẽ, in, phun, dán từ bằng những hình có sẵn (*decan*), chụp ảnh trên bề mặt nhờ những lớp cảm quang... tạo hình dáng trang trí rất phong phú.

3.7 HÒA MÀU

Cũng như những nguyên lý trong hội họa, để tạo nên những màu sắc phong phú khác, ta trộn những màu cơ bản với những tỷ lệ thích hợp rồi nung cùng với nhau.

Sự hòa trộn tạo màu kiểu này không đơn giản chỉ là tác dụng lý học, mà còn phải quan tâm tới những tác dụng hóa học, vì khi nung các chất mầu có thể tương tác với nhau, tạo hợp chất mới làm sai lệch màu mà ta mong muốn. Trong rất nhiều trường hợp, màu trang trí ở nhiệt độ thường khác hẳn màu sau khi nung, vì vậy khoa học thực nghiệm và kinh nghiệm đóng vai trò rất quan trọng ở đây. Người ta thử nghiệm và lập sẵn những bảng pha màu chuẩn cho hỗn hợp các loại màu, chất chảy và chất độn để có thể nhanh chóng ứng dụng khi có yêu cầu thực tế.

3.8 THỬ ĐỘ BỀN MÀU

Trong quá trình sử dụng, màu bị tác dụng của môi trường, dễ bị phai, không giữ được màu sắc ban đầu. Để xác định độ bền của màu khi sử dụng, ta có thể tiến hành phép thử đơn giản như sau: ngâm mẫu trong dung dịch axit acetic 5% ở nhiệt độ 20°C trong 16 giờ, màu phải không đổi. Hoặc thay bằng dung dịch nước xà phòng 0,5% trong 32 giờ và ở nhiệt độ 60°C. Nếu men chứa chì thử độ bền bằng dung dịch 4% axit acetic trong 24 giờ ở nhiệt độ 20°C, lượng chì thoát ra phải nhỏ hơn $3mg$ Pb/$100cm^2$.

3.9 MỘT SỐ DUNG DỊCH MUỐI DÙNG TRONG KỸ THUẬT LÀM MÀU

Các oxit gây màu được dùng với một lượng rất nhỏ nên khó tạo độ đồng nhất cho phối liệu. Để tạo độ đồng nhất, các chất tạo màu tốt nhất được dùng ở dạng các dung dịch muối trộn lẫn với nguyên liệu tạo tinh thể mang màu, thường là các muối nitơrat hoặc clorua, do dễ phân hủy tạo oxit ở nhiệt độ cao. Khí phân hủy từ màu muối ăn mòn thiết bị và gây ô nhiễm môi trường.

Các muối oxit kim loại này cũng có thể dùng trực tiếp làm màu trên hoặc dưới men. Các muối này có thể phải tự điều chế. Một số dung dịch dùng làm chất màu:

Màu hồng:

$AuCl_3$	10*g*
dung dịch $AuCl_3$ ($\rho = 1,120 kg.m^{-3}$) tới	100*ml*

Màu xanh:

$CoCl_2.6\ H_2O$	33,1*g*
dung dịch $AlCl_3$	50*ml*
dextrin	2,00*g*
Glycerol	8,4*ml*
H_2O	100*ml*

Xanh (Thổ Nhĩ Kỳ):

$Co(NO_3)$ tinh thể	44*g*
glycerol	12*ml*
dung dịch $CrCl_3$ (50%)	12*ml*
dextrin	3*g*
nước thêm cho tới	100*ml*

Màu nâu:

$Ni(NO_3)_2$	
dextrin	6,2*g*
dung dịch $AuCl_3$ ($\rho = 1,120 kg.m^{-3}$)	16,7*ml*
dung dịch glycerol ($\rho = 1,120 kg.m^{-3}$)	16,7*ml*
H_2O thêm cho tới	100*ml*

3.10 TRANG TRÍ MEN BẰNG LỚP KIM LOẠI MỎNG

Men cũng có thể được trang trí bằng một lớp rất mỏng kim loại hoặc oxit kim loại. Hiệu ứng màu dựa vào độ phản quạng của lớp kim loại này, có sự óng ánh như xà cừ (men ngũ sắc) khi nhìn dưới những góc độ khác nhau.

Các muối kim loại được hòa tan, trộn với chất keo hữu cơ tráng đều lên bề mặt kim loại; khi hấp lại (580 ÷ 600°C), các chất hữu cơ cháy và bay hơi, để lại trên lớp bề mặt men một lớp rất mỏng kim loại hoặc oxit kim loại phản xạ ánh sáng cho màu óng ánh xà cừ. Hiệu ứng màu còn có thể do hiệu ứng màu keo, nghĩa là màu phụ thuộc kích thước hạt kim loại khuếch tán vào trong lớp thủy tinh của men nền.

Liên kết giữa men nền và lớp trang trí trong trường hợp này là do sự khuếch tán các ion kim loại vào trong mạng lưới lớp thủy tinh nền (men), hoặc tạo lớp màng kim loại hoặc oxit kim loại rất mỏng trên bề mặt men, khi men ở trạng thái biến mềm.

Ví dụ về trang trí men từ rezinát kim loại:

- 50*g* nhựa thông đun nóng với 150*g* NaOH trong nồi sứ cho tới khi thành hỗn hợp xà phòng đặc sệt. Hỗn hợp khi làm nguội bằng nước biến thành dạng keo dính.

- 1*kg* hỗn hợp trên được thêm 21*g* H_2O và các muối nitơrat, sunfat, clorit của kim loại: 350*g* $FeCl_3$ hoặc 500*g* $CuSO_4.5H_2O$ (cho màu xanh) hoặc 400*g* $KCr(SO_4)_2$; hoặc 450*g* $MnSO_4$ (các muối kim loại Al, Zn, Bi không màu. Các muối kim loại có màu: Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Cd, Au...). Phản ứng tạo rezinat kim loại R-COO-Me (R: gốc hữu cơ, Me-kim loại). Sau đó hỗn hợp được làm nguội và rửa bằng nước.

Các hợp chất muối kim loại trên được dùng như những chất màu trang trí. Ở nhiệt độ cao, các gốc hữu cơ cháy và phân hủy, các kim loại liên kết tạo màng mỏng kim loại hoặc các oxit kim loại gây hiệu quả màu. Màu tạo theo phương pháp này có ánh ngũ sắc. Phương pháp phân hủy các rezinat kim loại còn dùng tạo bột màu ở nhiệt độ thấp, cỡ hạt rất mịn (20÷50*nm*).

Lớp trang trí kim loại quý:

Từ rất lâu, người ta đã biết trang trí vàng, bạc và sau này là platin lên bề mặt men... Ngày nay, do người dân có mức sống cao, nhu cầu thẩm mỹ ngày càng tăng, trên bề mặt men gốm sứ việc trang trí các kim loại quý rất phổ biến. Để đưa lên bề mặt sản phẩm gốm, các kim loại quý được hòa tan ở dạng muối. Ví dụ, vàng được chế ở dạng muối $AuCl_3$ hòa tan trong dầu etyl và terpentyn, nitrobenzen và clorofort. Hàm lượng kim loại 10 ÷ 12%, khi tạo lớp "mat" (mặt sần) 25 ÷ 40%. Người ta cũng trang trí bột vàng (Au) hoặc platin (Pt) gồm kim loại nguyên chất nghiền mịn. Bạc ít được dùng, do dễ bị sạm đen bởi lớp Ag_2S trên bề mặt.

Thành phần dung dịch trang trí còn có thể có những kim loại hiếm khác như Th, U, khi đó màu có thể là vàng chanh, vàng cam và vàng xanh.

Bảng 3.6 *Công thức phân tử của một số màu cơ bản cho gốm sứ*

Mẫu	Công thức kiểu Serger
1- Xanh cobal	-CoO.0,33-1Al_2O_3
	-CoO.SiO_2
2- Xanh cobal sẩm	-$Co_3(PO_4)_2$.0,5-1,0Al_2O_3
	-CoO.0,4SnO_2
3- Xanh da trời	-0,5CoO.1Al_2O_3
	-0,5ZnO
4- Xanh Thổ Nhĩ Kỳ	-0,4-0,2CoO.
	-0,6-0,8 ZnO.1Al_2O_3
5- Xanh nâu	-0,5-0,7CoO
	-0,5-0,3NiO.1Al_2O_3
6- Xanh tim	-0,5-1,2CoO
	-0,5-1,0MgO.1Al_2O_3
7- Xanh lá cây non	-0,4-0,2 .CoO
	-0,6-0,8 Zn0, Al_2O_3.0,05-0,2
	-Cr_2O_3
8- Xanh sứ	-CoO.Al_2O_3. SiO_2
9- Xanh lá cây	-CoO. 1 Al_2O_3
	-0,25 Cr_2O_3
10- Da cam	-0,4-0,9PbO 0-0,3Al_2O_3 0,2-0,5 Sb_2O_3
	-0,6-0,1CaO 0,1-0,3 Fe_2O_3
	-0,6-0,1 SnO_2
11- Nâu đỏ tươi	-0,5 Cr_2O_3
	-0,5 Al_2O_3 .3 ZnO.
	-0,5 Fe_2O_3
12- Vàng	-0,7-0,9ZnO 0,1-0,5Al_2O_3 1,0 TiO_2
	-0,8-0,3CaO 0,05-0,2Fe_2O_3
	-0,0-0,3 SnO_2
13- Nâu đỏ	-0,2-0,7 Cr_2O_3 1,0-2,0 ZnO
	-0,8-0,3 Fe_2O_3

Mẫu	Công thức kiểu Serger
14- Nâu vàng	-0,2-0,7 Cr_2O_3 -0,8-0,3 Fe_2O_3 1,0-2,0 ZnO -0,1-0,3 Al_2O_3
15- Nâu sẫm	-0,6 Cr_2O_3 -0,25 Fe_2O_3 0,4 ZnO -0,15 MnO
16- Màu lòng đỏ trứng	-1,0 ZnO.1,0 TiO_2 (dạng Rutil)
17- Đỏ vàng trứng	-0,8 ZnO 1,0 TiO_2 -0,2 FeO
18- Tím cẩm (pink)	-0,0-1,0Na_2O -0,0-2,0SiO_2+ 2-4% $K_2Cr_2O_7$ -0,0-1,0 CaO 1,0-6,0 SnO_2 -0,0-2,0 B_2O_3
18- Tím cẩm (pink)	-CaO. 0,5 SiO_2 + 2% $K_2Cr_2O_7$ -3,0 SnO_2
19- Màu gạch	-2Fe_2O_3.0,06 Al_2O_3.0,1ZnO.1,5 SiO_2
20- Xanh nâu	-Cr_2O_3. Fe_2O_3
21- Xanh đen sậm	-2 Cr_2O_3. Fe_2O_3
22- Xanh đen crôm	-Fe_2O_3 0,5 CoO -Cr_2O_3
23- Xanh crôm	-Cr_2O_3
24- Xanh sáng lá cây	-Cr_2O_3.0,2-1 Al_2O_3 -CaF. Cr_2O_3
25- Xanh lá cây	-0,05CoO. Cr_2O_3

Chương **4**

CÁC SẢN PHẨM GỐM SỨ TRONG HỆ K_2O-Al_2O_3-SiO_2

Đây là hệ thành phần đặc trưng cho nhóm sản phẩm có nguyên liệu từ đất sét và cao lanh - tràng thạch - cát. Nhóm các sản phẩm gốm sứ cổ điển với chất tạo dẻo là đất sét có thành phần chủ yếu thuộc về hệ này.

4.1 PHÂN LOẠI GỐM SỨ

Không có sự phân loại rõ ràng.

Theo truyền thống, người ta gọi tên theo lịch sử hoặc địa danh hình thành.

Sứ (porcelain) là các sản phẩm chứa đất sét, cao lanh, cát và tràng thạch nung kết khối tạo xương trắng và trong, khi gõ tiếng thanh ngân như chuông. Do xuất hiện đầu tiên tại Trung Quốc nên trong tiếng Anh, các sản phẩm sứ còn có tên là China. Tùy theo hàm lượng tràng thạch, phân tiếp thành sứ và bán sứ. Bán sứ dùng nguyên liệu màu sẫm, có xương không trong, thậm chí có màu hơi sẫm.

Đồ gốm truyền thống được xem như các sản phẩm đất nung với mức kết khối rất khác nhau, xương có màu sẫm. Tên fajans xuất phát từ thành phố Faenza (Ytalia), từ thế kỷ XVI nổi tiếng với sản phẩm gốm từ đất sét có lẫn cát (hoặc đá vôi), xương xốp tương đối trắng hoặc có màu đồng đều, men trắng chứa chì. Malorca cũng là tên một sản phẩm gốm nung hai lần nổi tiếng nhập cảng từ Malorca (Tây Ban Nha). Fajans ngày nay có thành phần và tính chất rất khác nhau, tùy vào nguyên liệu đóng vai trò chính trong phối liệu, có thể phân biệt một số loại như sau:

Fajans đất sét: 80 ÷ 85% đất sét dẻo và 15 ÷ 20% cát quắc

Fajans vôi: 30 ÷ 40% đất sét, 30 ÷ 50% cát, 10 ÷ 15% $CaCO_3$

Fajans cứng hay fajans tràng thạch (khoảng 4 ÷ 5% tràng thạch trong phối liệu) là loại phổ biến nhất. Một số sản phẩm gốm sứ vệ sinh và gạch ốp lát thuộc về loại này.

Bán sứ khác với fajans cứng ở độ bền cơ lớn hơn nhiều (bền uốn 380 ÷ 450kG/cm^2) và độ hút nước ít hơn (3 ÷ 5%). Hàm lượng tràng thạch trong bán sứ khoảng 10% trở lên. Nhiệt độ nung khoảng 1200 ÷ 1250°C.

Sành là các sản phẩm nung từ đất sét tới kết khối hoàn toàn, hầu như không hút nước, với lớp men tự chảy, hoặc dùng men muối.

Theo cấu trúc tổ chức hạt, có thể phân thành: gốm mịn và gốm thô. Thực tế không có giới hạn rõ ràng về kích thước hạt để phân biệt nên thường phân biệt theo độ hút nước. Ví dụ, sứ xốp (độ hút nước > 10%); gốm thô (độ hút nước 5 ÷ 8%); gốm tinh (độ hút nước < 4%).

Theo công dụng, có gốm xây dựng, gốm mỹ nghệ, sứ dân dụng, sứ điện, sứ bền hóa, gốm sứ trong y khoa, gốm chịu lửa...

Khái niệm ceramic hiện đại dựa trên cơ sở công nghệ chung: nguyên liệu rắn dạng bột, tạo hình, nung kết khối sẽ bao gồm toàn bộ những sản phẩm sứ và gốm truyền thống, ngoài ra là lớp sản phẩm gốm đặc biệt (công đoạn tạo hình có thể sau công đoạn gia nhiệt) có ứng dụng lớn trong các ngành kỹ thuật hiện đại.

Việc phân loại gốm sứ theo thành phần hóa cho ta hình ảnh rõ ràng hơn về sản phẩm gốm sứ. Thành phần điển hình sứ cổ điển Trung Quốc là: 50% đất sét và cao lanh; 25% tràng thạch (kali); 25% cát quắc. Phối liệu này tương đương với thành phần lý thuyết: 69%SiO_2, 26%Al_2O_3, 5%K_2O. Biểu đồ pha hệ K_2O-Al_2O_3-SiO_2 mô tả khá tốt các quá trình biến đổi pha trong các sản phẩm sứ. Thành phần phối liệu và chất lượng các loại sứ phụ thuộc rất nhiều vào nguồn nguyên liệu tự nhiên, nhất là cao lanh (China clay), tràng thạch. Hàm lượng sắt và các oxit màu trong nguyên liệu càng ít càng tốt (thường $Fe_2O_3 \leq 0,8\%$).

Ngày nay, phổ biến là cách gọi tên các sản phẩm kỹ thuật theo thành phần khoáng hoặc hợp chất chính trong sản phẩm gốm sứ. Với cách gọi này ta có thể gặp những tên gọi như gốm cordierit, forsterít, gốm mulit, VLCL manhezi, corund, gốm zircon, nitrit, borit...

Theo nhiệt độ nung, còn có thể phân thành sứ cứng hoặc sứ mềm. Sứ cứng hay sứ mềm là khái niệm chỉ các loại sứ ở nhiệt độ nung khác nhau, không tính tới thành phần hay tính chất. Sứ cứng có nhiệt độ nung trong khoảng 1350 ÷ 1450°C, còn sứ mềm có nhiệt độ nung trong khoảng 1280 ÷ 1350°C.

Sứ cứng dân dụng thường là các sản phẩm sứ có màu trắng, trong và độ bền cơ, bền hóa cao. Một số loại sứ điện cao áp cũng là sứ cứng do có nhiệt độ nung cao. Các loại sứ này cần tính cách điện, độ bền cơ cao, bền điện môi, bền nhiệt. Một số sứ cứng dùng làm dụng cụ hóa lại cần độ bền hóa rất cao.

Để thành hình sứ cứng, phối liệu được nghiền rất mịn và độ đồng nhất rất cao. Đồ mỹ nghệ bằng sứ cứng có giá trị rất cao, thường dùng làm bát đĩa, đồ trang trí. Cấu trúc sứ cứng là cấu trúc hạt mịn, vì vậy, trong những cách phân loại khác, sứ cứng thường thuộc về nhóm gốm tinh, hoặc gốm mịn.

Sứ mềm là các loại sứ có nhiệt độ nung thấp. Các loại sứ truyền thống châu Á thường là sứ mềm có nhiệt độ nung thấp trong khoảng 1200 ÷ 1220°C, thậm chí ở nhiệt độ thấp hơn, trong thành phần có Li_2O và CaO. Pha lỏng chủ yếu do tràng thạch tạo nên ở nhiệt độ thấp (khoảng 950°C), trong phối liệu có thể không có cát. Có thể phân sứ mềm thành các nhóm như sau: sứ nhiều tràng thạch, sứ frit và sứ xương.

Sứ frit là loại sứ đặc biệt, chiếm vị trí trung gian giữa thủy tinh và sứ. Thay cho tràng thạch, người ta dùng frit Al_2O_3- CaO - SiO_2 - R_2O (R: K^+; Na^+). Frit được trộn với đất sét và CaO để tạo hình, sau đó nung ở 1150°C. Có thể dùng frit không chứa kiềm như: SiO_2-Al_2O_3-RO (R: Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}). Sứ frit khó tạo hình, khoảng nung rất hẹp. Sứ frit không kiềm có độ bền cơ cao, bền nhiệt và tổn thất điện môi rất thấp ($tg\delta \approx 20 \div 30.10^{-4}$) thường dùng trong kỹ thuật điện. Một loại sứ đặc biệt thành phần BaO (hoặc CaO, MgO)–Al_2O_3–SiO_2 sản xuất không frit hóa có $tg\delta$ rất nhỏ ($tg\delta_{20C,1MHz} = 8.10^{-4}$), độ bền cơ cao (bền uốn $190 \div 250 kG/cm^2$).

Sứ xương có Ca_3PO_4 trong thành phần. Ca_3PO_4 là thành phần cấu tạo chính của các loại xương động vật. Các sản phẩm loại này thường không tráng men, dùng làm đồ mỹ nghệ.

Sứ nhiều tràng thạch có thành phần tương tự như sứ cứng nhưng hàm lượng tràng thạch cao hơn rất nhiều (ví dụ, cao lanh: 25 ÷ 40%; quắc: 3 ÷ 40%; tràng thạch: 30 ÷ 35%).

Gốm sứ dùng trong y học là những loại gốm đặc biệt dùng làm dao mổ, dụng cụ y khoa, làm răng và xương nhân tạo. Chủ yếu là các loại gốm trên cơ sở tràng thạch, oxit tinh khiết như Al_2O_3, ZrO_2... gốm từ hydroxyl apatit (HA) và một số thủy tinh gốm.

4.2 SỨ (PORCELAIN)

Sứ là tên gọi loại sứ dân dụng kết khối tốt, trắng, trong, gõ tiếng thanh ngân như chuông. Sản phẩm nổi tiếng gắn liền với đất nước Trung Hoa. Từ "China" tiếng Anh, ngoài nghĩa Trung Quốc, còn có nghĩa là đồ sứ. Cao lanh (China clay) là tên dãy núi Cao lĩnh ở Trung Quốc, nơi có loại nguyên liệu làm sứ nổi tiếng này.

Người Trung Hoa đã biết làm đồ sứ từ thời nhà Chu, cả ngàn năm trước Công nguyên. Châu Âu vào đầu thế kỷ XVIII mới biết làm đồ sứ, học theo người Trung Hoa. Việt Nam có sản phẩm gốm bắt đầu từ nền văn hóa Phổ Nguyên (cách đây 2600-3400 năm). Kỹ thuật gốm khi đó đã đạt trình độ cao với việc làm khuôn đúc trống đồng. Các sản phẩm gốm sứ đời Lý - Trần (thế kỷ XI-XII) đã nổi tiếng với sản phẩm gốm, sứ xuất khẩu. Những sản phẩm gốm cổ của Việt Nam thuộc về hệ gốm thô, sành và bán sứ.

4.2.1 Sứ cứng dân dụng

Sứ cứng dân dụng thường được sản xuất từ nguyên liệu đất sét, cao lanh, cát và tràng thạch. Tạo hình có thể bằng phương pháp dẻo hoặc đổ rót. Nhiệt độ nung 1350 ÷ 1450°C.

Độ mịn của nguyên liệu khi nghiền xác định bằng lượng sót sàng 10000 *lỗ/cm*^{2} (3 ÷ 5% cho mộc, 1 ÷ 2% cho men). Thường cát được nghiền mịn hơn so với tràng thạch. Men chứa CaO được nghiền mịn hơn, lượng sót sàng 10000 *lỗ/cm*^{2} khoảng 0,2 ÷ 0,3%.

4.2.2.2 Quá trình công nghệ chung

Sản xuất sứ cứng theo công nghệ nung hai lần. Mộc được tạo hình theo phương pháp dẻo và nung lần đầu ở 900°C, sửa mộc, tráng men rồi nung hoàn thiện ở nhiệt độ cao 1350 ÷ 1450°C. Sau đó, sứ còn được trang trí màu trên men rồi nung lần thứ ba ở nhiệt độ tương đối thấp, khoảng 720°C hoặc thấp hơn.

Bảng 4.1 *Thành phần phối liệu một số loại sứ cứng*

Thành phần (%) / Nguyên liệu	Mộc	Men
Caolanh	26,1 ÷ 33,7	3,6 ÷ 8
Đất sét	9 ÷ 13,5	-
Cát	29,3 ÷ 31,9	27,3 ÷ 30
Tràng thạch	18,6 ÷ 20	26,5 ÷ 36
Mảnh sứ	8 ÷ 9,9	12 ÷ 27,3
Dolomit	-	15,3

4.2.2.2 Quá trình biến đổi pha khi nung sứ hệ K_2O-Al_2O_3-SiO_2

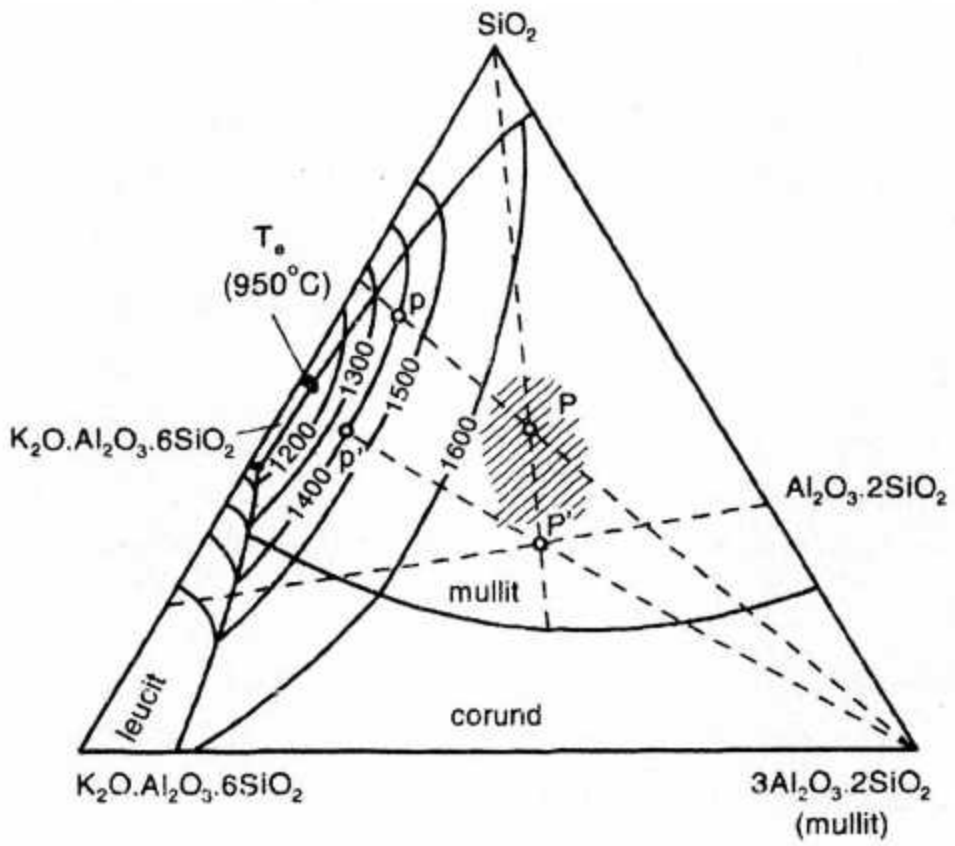
Tính chất sản phẩm sứ cuối cùng phụ thuộc vào thành phần pha và trật tự sắp xếp các pha trong vật liệu. Về mặt công nghệ, thành phần và cấu trúc pha phụ thuộc thành phần phối liệu ban đầu, kỹ thuật tạo hình và chế độ nung.

Khi nhiệt độ tăng, trong phối liệu sẽ xảy ra những biến đổi hóa lý như sau: bay hơi lý học (sấy); biến đổi thù hình trong từng cấu tử riêng biệt; tạo dung dịch rắn trên bề mặt hạt vật liệu; sự nóng chảy của các vật liệu chảy (tràng thạch, các dung dịch rắn).

Sản phẩm sứ hình thành bởi các quá trình ở nhiệt độ cao (khoảng 1100°C trở lên), quá trình chủ yếu như sau:

- Tràng thạch nóng chảy, pha lỏng lấp đầy lỗ trống, vật nung chuyển từ biến dạng dòn sang biến dạng dẻo.
- Tạo khoáng mulit nguyên sinh hoặc thứ sinh
- Hòa tan các hạt quắc vào pha lỏng.

Quá trình biến đổi pha của sứ có thành phần tại điểm P có thể giải thích trên biểu đồ pha hệ ba cấu tử K_2O-Al_2O_3-SiO_2 (H.4.1). Sau quá trình sấy, biến đổi thù hình SiO_2, mất nước hóa học trong các khoáng sét, trong hệ xuất hiện pha lỏng.



***Hình 4.1** Một phần biểu đồ pha hệ K_2O-Al_2O_3-SiO_2*

Trên biểu đồ, điểm bắt đầu xuất hiện pha lỏng ứng với nhiệt độ 950°C (T_e). Trên thực tế, ở nhiệt độ này lượng pha lỏng rất ít. Pha lỏng chỉ thực sự ảnh hưởng rõ rệt từ 1000 ÷ 1200°C. Từ 1200°C

bắt đầu có những tinh thể mulit rất mịn. Tinh thể mulit phát triển thành dạng hình kim trong pha lỏng do tràng thạch và đất sét nóng chảy. Từ 1300°C trở lên, tinh thể mulit hình thành trong pha lỏng từ tràng thạch - đất sét nóng chảy rất rõ.

Pha lỏng không cân bằng do quá trình hòa tan quắc quá chậm. Nguyên nhân được giải thích do trong pha lỏng với độ nhớt cao hệ số khuếch tán của SiO_2 quá nhỏ. Quanh hạt SiO_2 tạo thành vành pha lỏng giàu SiO_2 mà lẽ ra phải hòa tan vào pha lỏng.

Cũng có quan điểm khác lý giải vấn đề này: ở nhiệt độ cao, pha tinh thể cân bằng phải là cristobalit, hoặc triđimit, nhưng quá trình biến đổi thù hình từ quắc thành các pha tinh thể trên quá chậm, làm hạt quắc trở nên quá bão hòa. Xuất hiện lớp cristobalit bao quanh hạt quắc khi tốc độ biến đổi lớn hơn tốc độ hòa tan. Thậm chí, từ 1400°C người ta coi như tràng thạch - đất sét tạo pha lỏng cân bằng và sau đó là quá trình quắc hòa tan vào pha lỏng.

Trên biểu đồ pha, điểm biểu diễn pha lỏng dao động quanh điểm eutecty T_e. Do tràng thạch bị phân hủy tạo leucit và SiO_2 rồi chảy nên pha lỏng hơi giàu Al_2O_3 và SiO_2 hơn tràng thạch ban đầu. Khi nhiệt độ nung tăng, hàm lượng SiO_2 tăng nhanh hơn và do đó làm độ nhớt pha lỏng giảm rất chậm. Đây là nguyên nhân giải thích tại sao sứ có khoảng nung tương đối rộng.

Với sứ kỹ thuật, cần giữ tương đối chính xác nhiệt độ nung để đạt những tính chất điện hoặc tính chất cơ tốt nhất. Nhưng ở nhiệt độ đủ cao, độ nhớt pha lỏng giảm, pha khí có khả năng tách ra từ pha lỏng, tạo lỗ xốp, làm giảm chất lượng sứ.

Thành phần pha của sản phẩm khi làm lạnh trên thực tế tương tự như thành phần pha trong pha lỏng. Tinh thể mulit hình kim và các hạt tinh thể quắc xen lẫn trong pha thủy tinh.

Thông thường thành phần pha của sứ như sau:

Mulit : 10 ÷ 25%
Thủy tinh : 50 ÷ 80%
Quắc : 5 ÷ 25%
Cristobalit: 6 ÷ 10%.

Do hệ số dãn nở nhiệt của pha thủy tinh và các pha tinh thể trong sứ khác nhau nên sẽ xuất hiện ứng suất cơ khi làm lạnh, có thể dẫn tới những vết nứt, nhất là quanh các hạt quắc. Những vết nứt còn có thể là kết quả sự biến đổi thù hình của quắc.

Để tăng độ bền cơ của sứ, vì vậy, cần làm thay đổi thành phần pha thủy tinh, theo hướng làm tăng hệ số dãn nở nhiệt hoặc giảm kích thước hạt quắc (nghiền mịn hơn) để giảm ứng suất cơ quanh hạt quắc. Cũng có thể làm giảm hàm lượng pha thủy tinh (pha kém bền trong thành phần sứ), bằng cách thêm pha tinh thể vào trong phối liệu sứ, ví dụ thêm α-Al_2O_3 tới 30%.

4.2.2.3 Kỹ thuật nung

Với các sản phẩm khác nhau, yêu cầu kỹ thuật sẽ khác nhau. Để nung các sản phẩm sứ dân dụng, cần chú ý môi trường nung trong mỗi giai đoạn. Có thể hình dung như sau:

Nâng nhiệt độ

Môi trường oxy hóa: ban đầu là quá trình sấy, sau đó là quá trình mất nước hóa học, tạo mulit nguyên sinh trong cao lanh và đất sét, tràng thạch bắt đầu nóng chảy (tới 950 ÷ 1000°C). Cần môi trường oxy hóa để cháy hết cacbon, do phân hủy tạp chất hữu cơ hoặc nhiên liệu cháy không hết, tránh hiện tượng cacbon dư cháy vào lúc men đang chảy, làm rộp men.

Môi trường khử: khi nhiệt độ tương đối cao, khoảng 1050°C, cần duy trì môi trường khử, để đảm bảo quá trình chuyển đổi $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, do:

- Fe^{2+} nhuộm màu yếu hơn Fe^{3+} (điều này hơi khác với trường hợp sản phẩm thủy tinh, do lớp men sứ mỏng tông màu xanh đạt hiệu quả thẩm mỹ tốt hơn tông màu vàng).

- Tránh phản ứng:

$$Fe_2O_3 + SiO_2 = 2\ FeO.SiO_{2\ (fayalit)} + 1/2O_2$$

và oxy được giải phóng có thể làm rộp men.

- Khử các sunfat thành dạng sunfit phân hủy ở nhiệt độ thấp hơn, tránh tạo bọt khí sunfat thành SO_2 ở nhiệt độ cao tạo bọt khí làm rộp men.

Môi trường trung tính: từ 1250°C trở lên, thường duy trì môi trường trung tính.

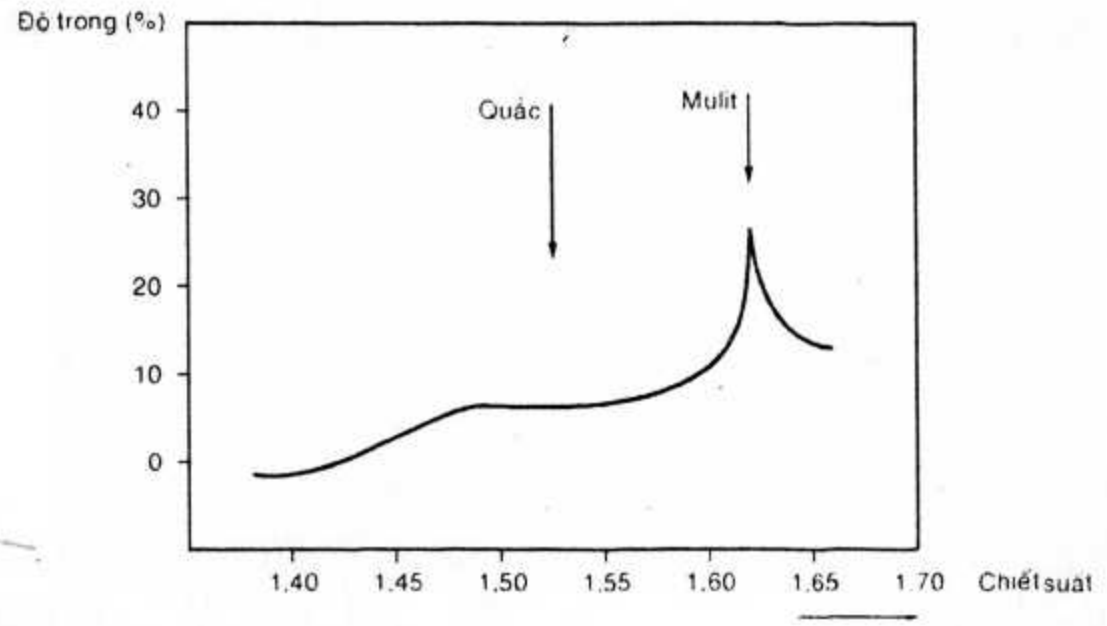
Lưu ở nhiệt độ cao: trong giai đoạn này, cần môi trường oxy hóa nhẹ đảm bảo cháy hết cacbon còn dư.

Làm nguội: sản phẩm sứ rất giàu pha thủy tinh, cần làm nguội với tốc độ chậm tránh ứng suất nhiệt gây nứt vỡ sản phẩm khi đang nguội cũng như khi sử dụng (hiện tượng "nứt lạnh").

Nhiệt độ nung cao, chế độ nung nghiêm ngặt, chu kỳ nung kéo dài, vì vậy các sản phẩm sứ cứng rất đắt.

Hiệu quả thẩm mỹ: điều quan trọng nhất của sứ dân dụng là hiệu quả thẩm mỹ. Với sứ cứng, hiệu quả rõ nhất là độ trắng, trong và tiếng gõ thanh. Sứ trắng và trong nhờ sự phù hợp chiết suất pha thủy tinh và tinh thể (mulít và quắc) giữa xương và men.

Độ trắng của sứ có được do hàm lượng những oxit gây màu, nhất là hàm lượng Fe_2O_3 phải thấp. Ngoài ra, như trên đã biết, hàm lượng TiO_2 cũng cần phải ở mức thấp nhất có thể.



Hình 4.2 *Ảnh hưởng chiết suất pha thủy tinh tới độ trong của sứ*

Độ trong trước hết do hàm lượng pha thủy tinh cao (60 ÷ 80%) và các pha tinh thể phân tán trong đó (mulit và quắc) có chiết suất tương tự pha thủy tinh (pha thủy tinh của sứ có chiết suất khoảng 1,5; quắc là 1,54 và mulit là 1,64). Khi lẫn pha khí (chiết suất 1) độ trong suốt của sứ giảm rất nhiều, kể cả độ bền cơ, vì vậy cũng sẽ giảm.

Hàm lượng pha thủy tinh phụ thuộc nhiều vào hàm lượng và chất lượng tràng thạch. Đây cũng có thể là lý do các sản phẩm gốm có hàm lượng tràng thạch khác nhau mang tên khác nhau.

Độ trong của sứ tăng khi độ xốp giảm, hàm lượng pha thủy tinh cao, pha tinh thể mulit giảm hoặc chiết suất pha thủy tinh tăng. Cảm giác trong của sứ cũng có thể tăng nếu thành sứ mỏng, sứ mỏng khi có độ bền cơ cao. Độ bền cơ của các pha tinh thể cao hơn độ bền pha thủy tinh trong sứ. Khi tăng nhiệt độ nung quá cao, hàm lượng pha thủy tinh tăng, hoặc tạo pha khí thứ sinh làm độ bền cơ giảm.

Từ những điều phân tích trên, ta có thể hiểu tại sao chất lượng sứ dân dụng thường được mô tả một cách ngắn gọn: trắng, trong, mỏng, thanh.

4.3 SỨ ĐIỆN

Sứ điện là các vật liệu sứ cách điện dùng trong kỹ thuật điện, chủ yếu là các loại thiết bị cho đường dây truyền tải điện. Yêu cầu quan trọng nhất của sứ điện là bền điện. Độ bền kéo cũng là yêu cầu cần thiết, do khi làm việc lực dây điện tác dụng lên sứ chủ yếu là lực kéo. Vì vậy, sứ điện thường phải là các loại sứ cứng.

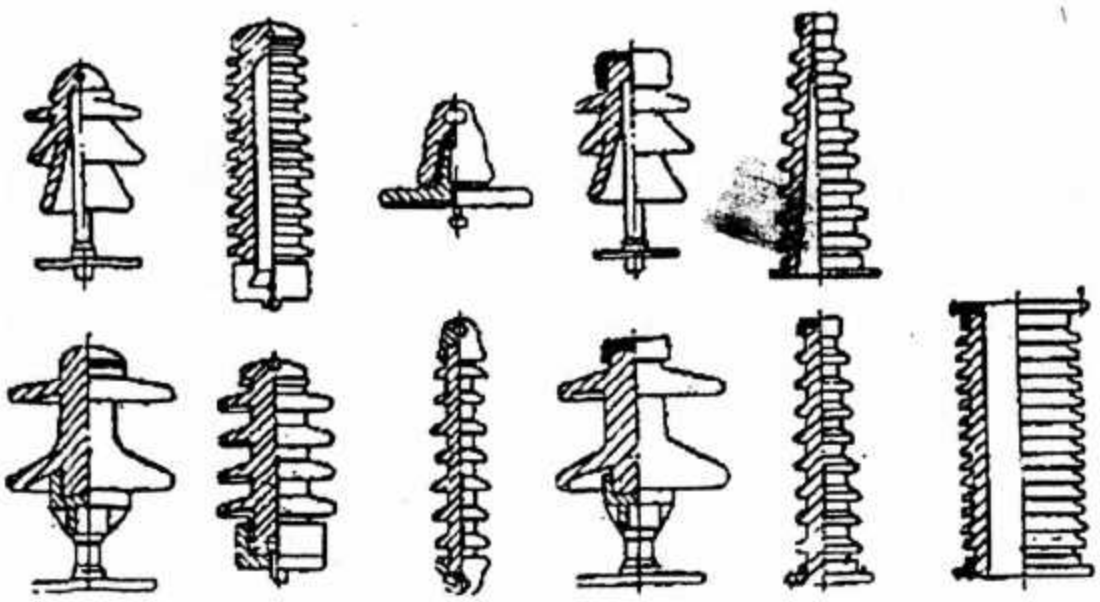
Độ bền điện môi E_{dt} được định nghĩa bởi biểu thức:

$$E_{dt} = \frac{U_{dt}}{h} \quad (kV/mm)$$

trong đó: U_{th} - điện áp đánh thủng (kV)

h - độ dày điện môi tại vị trí bị đánh thủng (mm).

Chất điện môi sẽ bị đánh thủng ở những đường dẫn điện tốt nhất. Độ bền điện môi không chỉ chịu ảnh hưởng thành phần và cấu trúc vật liệu mà còn chịu ảnh hưởng hình dạng ngoài của sản phẩm. Vì vậy độ xốp sứ điện phải rất thấp, hàm lượng các oxit kiềm cũng phải ở mức nhỏ nhất có thể. Sứ điện thường có hình dạng rất đặc biệt nhằm kéo dài đường có thể dẫn điện giữa hai điện cực (H.4.3). Các loại sứ điện thường phải tráng men để nâng cao độ bền cơ, bền điện. Hơn nữa, men cho loại sứ này thường có màu tối, tăng khả năng hấp thụ nhiệt, giảm nhanh lượng ẩm bám trên bề mặt khi sử dụng ngoài trời. Sứ không có dạng nhọn góc, dễ tạo điện tích tập trung.



Hình 4.3 *Hình dạng một số loại sứ điện thông thường*

Thường phân biệt sứ cao áp, với điện áp làm việc từ 1000*V* trở lên và sứ hạ áp, khi điện áp làm việc nhỏ hơn 1000*V* (tần số dòng 50*Hz*). Quan điểm phân loại này có thể khác, ví dụ phân biệt sứ cao áp hay hạ áp ở điện thế chỉ ở giá trị 500*V*.

Theo vị trí trên mạng lưới điện, có thể phân biệt các dạng sứ:

- Sứ đường dây gồm sứ treo dùng cho điện áp cao hơn 35*kV*, với điện áp thấp hơn dùng sứ đỡ.
- Sứ dùng cho các trạm biến thế là các loại sứ đỡ và sứ xuyên (dùng luồn dây dẫn có điện áp cao xuyên qua kết cấu xây dựng như tường, sàn nhà, đầu ra của các máy biến áp...
- Sứ dùng cho các máy điện như máy biến áp, cầu dao cách điện, chống sét...
- Sứ định vị như puly, cầu dao, phích cắm, sứ thông tin...

4.3.1 Sứ hạ thế

Sứ hạ thế là những loại sứ dùng làm các thiết bị điện làm việc ở điện áp dưới 1000*V*. Công nghệ sản xuất sứ điện khác với những sản phẩm sứ dân dụng khác chủ yếu ở quá trình tạo hình. Hầu hết các sản phẩm sứ hạ áp được tạo hình dẻo, phối liệu được luyện và hút chân không rất kỹ để loại bỏ bọt khí trong mộc. Ngay từ khi lựa chọn nguyên liệu, không dùng các loại đất sét, cao lanh chứa nhiều sắt và mica, do dễ tạo sự không đồng nhất trong phối liệu.

Trong một số trường hợp riêng, tạo hình sản phẩm bằng phương pháp đổ rót hoặc ép (khô hoặc bán khô). Công nghệ nung một lần trong khoảng 1320 ÷ 1350°C (đôi khi chỉ 1250°C).

4.3.2 Sứ cao áp

Sứ cao áp là sứ làm dụng cụ điện làm việc ở điện áp cao hơn 1000*V*. Sứ cao áp có những yêu cầu rất cao về chất lượng sản phẩm, độ xốp xương phải rất nhỏ (3 ÷ 6%). Độ xốp nhỏ nhờ hàm lượng pha thủy tinh cao. Lượng tràng thạch trong phối liệu 20 ÷ 25%. Tỷ lệ $K_2O : Na_2O > 2 : 1$. Trong khoảng giới hạn trên, khi thay Na_2O bằng K_2O thì tgδ (tổn thất điện môi) giảm (từ $30.10^{-4} \div 4.10^{-4}$), điện trở tăng ($\rho_v$ từ 10^9 tới 10^{11} Ωm), sản phẩm cũng ít bị biến dạng và khoảng kết khối tăng.

Hàm lượng pha thủy tinh cũng tăng khi tăng nhiệt độ nung hoặc tăng thời gian lưu ở nhiệt độ cao. Tùy thuộc hàm lượng nguyên liệu, người ta phân biệt sứ tràng thạch (nhiệt độ nung

tương đối thấp, khoảng 1320°C); sứ quắc và sứ cao nhôm (nhiệt độ nung 1380 ÷ 1450°C).

Với những sản phẩm tráng men, men không được tạo ứng suất cơ quá lớn, không được làm tăng độ dẫn điện bề mặt. Sứ cao áp cũng thường tạo hình theo phương pháp dẻo, phương pháp đổ rót hoặc ép ít dùng hơn.

Thành phần hóa và tính chất một số loại sứ cứng như sau: 72,8 ÷ 73,14% SiO_2, 22,20 ÷ 21,96% Al_2O_3, 4,22 ÷ 3,72% K_2O, 0,53 ÷ 0,43% Na_2O, tỷ lệ K_2O: Na_2O = 8 ÷ 8,6. Bền uốn: 40 ÷ 70MPa, bền kéo: 25 ÷ 35MPa, bền điện môi: 30 ÷ 35kV/mm.

Các vật liệu gốm sứ có những tính năng điện rất ưu việt. Có thể nói hầu hết các loại vật liệu gốm sứ đều có thể tìm thấy ứng dụng của mình trong kỹ thuật điện.

4.4 SỨ BỀN HÓA

Độ bền hóa là khả năng chống lại các tác nhân ăn mòn của vật liệu. Độ bền hóa thường được xác định bằng tổn thất khối lượng (mg) của vật liệu trong môi trường tác nhân ăn mòn (muối, kiềm, axit, nước và không khí).

So với các loại vật liệu khác, gốm sứ bình thường đã có độ bền hóa tương đối cao. Sứ bền hóa ở đây được hiểu là những loại sứ có tác dụng tương đối đặc biệt như các loại sứ dùng trong phòng thí nghiệm, chịu các tác nhân ăn mòn mạnh như muối, axit, kiềm ở nhiệt độ thường.

Do phần lớn các loại sứ có tráng men nên các loại sứ bền hóa trước hết phải có lớp men bền hóa và cơ chế ăn mòn trong trường hợp này là cơ chế ăn mòn thủy tinh (xem giáo trình thủy tinh). Nói chung, thường sứ bền axit (trừ HF) hơn bền kiềm. Trong men sứ bền hóa thường giàu các oxit: SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2 và B_2O_3 là những oxit luôn làm tăng độ bền hóa. Các oxit kiềm luôn làm giảm độ bền hóa của vật liệu.

Để tránh hiện tượng các tác nhân ăn mòn thấm vào trong vật liệu, sứ bền hóa phải có độ xốp rất nhỏ, không hút nước, nghĩa là hàm lượng pha thủy tinh trong sứ cao. Nhưng so với các tinh thể có trong sứ như mulit, cristobalit, corund... thì pha thủy tinh lại kém bền hóa hơn, vì vậy phải cân nhắc khi muốn tăng lượng pha lỏng.

Điểm đặc biệt trong công nghệ của các loại sứ bền hóa kể trên là người ta đã nung trước một phần nguyên liệu cao lanh tới kết khối thành sammot ở 1450°C oxit nhôm Al_2O_3 thành dạng α-Al_2O_3 nhằm tăng độ bền hóa của sản phẩm. Thành phần xương sứ và men của một số loại sứ bền hóa tham khảo bảng 4.2.

Bảng 4.2 *Thành phần một số sứ bền hóa và men của chúng*

Nguyên liệu	Xương sứ			Men		
	1	2	3	1	2	3
Cao lanh	36	57	27,6	3	3	5
Đất sét chịu lửa	16	28,4	18,6	2,5	3	3
Đất sét kỹ thuật nung ở 1450°C	-	-	40,5	-	-	-
Tràng thạch	21,4	9,4	13,1	41	35	25
Tràng thạch nấu chảy	-	1	1	-	-	-
Mảnh	5	5,2	-	27,7	20	24
Quắc	26,5	-	-	10	20	35
Đolomit	-	-	-	15,8	8	8
$SrCO_3$	-	-	-	-	11	-
Nhiệt độ nung(°C)	1320 ÷ 1350	1380 ÷ 1410	1450 ÷ 1470	-	-	-

4.5 GỐM SỨ XÂY DỰNG

4.5.1 Gạch, ngói xây dựng

Gạch, ngói là những vật liệu không thể thiếu trong ngành xây dựng. Nguyên liệu làm gạch, ngói là đất sét. Hầu hết các loại đất sét nếu có đủ độ dẻo tạo hình đều có thể dùng làm gạch, ngói. Tuy nhiên, để gạch có chất lượng cao nguyên liệu vẫn cần có độ ổn định, không chứa các muối tan, các muối sunfat hoặc $CaCO_3$ dễ tạo vết nứt chân chim và thủy hóa làm vật liệu dãn nở.

Trong phương pháp tạo hình thủ công hoặc bằng các loại máy đùn thành gạch, còn ngói được tạo hình bằng phương pháp ép dẻo, đất sét dẻo có độ ẩm 20 ÷ 25%. Khi tạo hình bằng phương pháp ép bán khô, cần độ ẩm 8 ÷ 12%. Nguyên liệu gầy có thể dùng mảnh gạch ngói vụn. Để tiết kiệm năng lượng nung, đồng thời tăng thành phần vật liệu gầy khi tạo hình, người ta thường trộn thêm bột than đá (3÷5%) vào trong phối liệu đất sét.

4.5.1.1 Biến đổi pha khi nung

Gạch ngói có thể nung trong lò đầy thủ công, nhiên liệu phổ biến là củi và than đá. Sản phẩm công nghiệp được nung trong lò tunel ở nhiệt độ 950 ÷ 1050°C. Biến đổi hóa lý có thể tham khảo trên đường cong phân tích nhiệt vi sai (DTA) của các loại đất sét. Những giai đoạn biến đổi cơ bản như sau:

100 ÷ 200°C: giai đoạn sấy. Các dạng nước liên kết lý học tách khỏi phối liệu. Sản phẩm co ngót mạnh, cần lượng không khí dư lớn giúp tách ẩm.

200 ÷ 400°C: cháy hết các chất hữu cơ có thể lẫn trong đất sét (0,04 ÷ 14%). Phân hủy các sunfit (đáng kể nhất là pyrit sắt FeS, nếu có). Cacbon lẫn trong gạch cháy, trong môi trường khử có thể hạt cacbon không cháy hết sẽ còn lại trong viên gạch (ở nhiệt độ cao hơn, trong môi trường oxy hóa, cacbon cháy tạo CO_2 dễ gây rộp men, nếu sản phẩm có men).

573°C: biến đổi thù hình β-quắc thành α-quắc làm tăng thể tích có thể gây nứt sản phẩm.

700 ÷ 900°C: phân hủy cacbonat canxi ($CaCO_3$) và dolomit $(Mg.Ca)CO_3$. Pha khí CO_2 bay hơi, pha rắn còn lại rất hoạt hóa, có khả năng phản ứng với các khoáng của đất sét (ví dụ caolinhit tạo meta caolinhit trong khoảng nhiệt độ này) dẫn tới sự tạo giả - wollastonhit ($CaO.SiO_2$) hoặc ghelenit ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2$).

Gạch kết khối nhờ pha lỏng xuất hiện (850 ÷ 900°C) nếu nguyên liệu chứa nhiều tạp chất dễ chảy, nhất là FeO và tràng thạch. FeO dễ chảy hơn Fe_2O_3 rất nhiều, bắt đầu từ 150 ÷ 200°C. Trong đất sét, dạng thường gặp là $Fe_2O_3.FeO$ chỉ tạo thành trong môi trường khử, trường hợp này gạch có thể có màu hơi xanh. Mặt khác: $2Fe_2O_3 + SiO_2 = 2\ Fe_2O_3.SiO_2$ (khoáng fayelit).

900 ÷ 1050°C: phá hủy cấu trúc nhóm mica lẫn trong đất sét. Hình thành mulit nguyên sinh từ spinel và cristobalit theo phản ứng:

$$3(Al_2O_3.2SiO_2) \longrightarrow 3Al_2O_3.2SiO_2 + SiO_2$$

Ghelenhit chuyển thành diopsit:

$$2\ CaO.Al_2O_3.SiO_2 + SiO_2 \longrightarrow CaO.MgO.2SiO_2$$

Như vậy, thành phần khoáng của gạch gồm các khoáng chính trong hệ SiO_2-Al_2O_3 một số khoáng hệ CaO-Al_2O_3-SiO_2, nhưng cường độ gạch có được chủ yếu nhờ pha lỏng chứa Fe_2O_3 và FeO.

4.5.1.2 Các tính chất cơ lý

Tính chất quan trọng nhất của gạch là độ bền cơ và độ hút nước đủ lớn. Độ bền cơ của gạch tăng khi hàm lượng pha thủy tinh tăng (6 ÷ 8%). Độ bền cơ của gạch (bền nén) dao động trong dải rất rộng, từ 60 ÷ 600kG/cm^2, thông thường khoảng 75 ÷ 80kG/cm^2. Độ hút nước 8 ÷ 10% nhằm đảm bảo khả năng liên kết với chất kết dính (vữa) khi xây dựng.

Ở xứ lạnh, phải tính tới cả độ bền băng giá của gạch. Về cơ bản cũng tương tự như độ hút nước, tuy nhiên độ bền băng giá chủ yếu chịu ảnh hưởng của lỗ xốp có kích thước lớn nhất và tốc độ dẫn nước trong vật liệu. Các sản phẩm xuất khẩu cần lưu ý vấn đề này. Ở Việt Nam do khí hậu nóng ẩm, nếu gạch có độ hút nước quá lớn, tường dễ bị ẩm, mốc.

Các tính chất này phụ thuộc nhiệt độ nung gạch. Một số thông số cơ lý của gạch xây dựng như sau:

Độ dẫn nhiệt khoảng: 2,3 ÷ 2,9$kJh^{-1}m^{-1}K^{-1}$
Hệ số dãn nở nhiệt: $\alpha \approx 50.10^{-7}K^{-1}$
Khối lượng riêng khoảng: 1,5 ÷ 1,8$g.cm^{-3}$
Độ tăng thể tích trong 6 ÷ 8 tháng sử dụng đầu tiên 0,2%.

Gạch là sản phẩm tương đối rẻ tiền, do đó yêu cầu việc đặt nhà máy gần thị trường tiêu thụ lớn, hoặc gần vùng nguyên liệu, tránh đội giá do vận chuyển.

4.5.2 Sành

Sành là gốm sít đặc thường có xương màu vàng hoặc nâu, độ hút nước 0 ÷ 4% (với các loại ống sành xốp có thể tới 7%). Thường dùng làm bình đựng nước, chum vại, ống dẫn nước, vật liệu cách điện... Về mặt cấu trúc, là sản phẩm trung gian giữa gốm tinh và gốm thô.

Nguyên liệu chính là đất sét với hàm lượng Al_2O_3 tương đối thấp, Fe_2O_3 cao. Ngoài ra có thể phối liệu với thành phần rất phong phú: 40 ÷ 50% đất sét; 35 ÷ 45% cát; 7 ÷ 20% tràng thạch, có thể coi như một dạng bán sứ. Khoảng nung kết khối rất rộng (100 ÷ 150°C), nhiệt độ nung trong khoảng 1200 ÷ 1300°C.

Men sành thường là men muối tự sinh trong quá trình nung hoặc phun thêm muối NaCl vào lò ở cuối giai đoạn nung. Muối sẽ nóng chảy, trong môi trường khử bị khử thành Na_2O. Sau đó Na_2O

phản ứng với hơi nước và SiO_2 , Al_2O_3 và Fe_2O_3 trên bề mặt xương tạo lớp men nóng chảy láng bóng bề mặt sành.

Quá trình men hóa có thể mô tả theo phương trình phản ứng sau:

$$2NaCl + H_2O + x(Al_2O_3.2SiO_2 + 3,5SiO_2) = Na_2O.x(Al_2O_3.SiO_2 + 3,5\ SiO_2) + 2HCl$$

Thành phần men muối có thể: Na_2O 20%, Al_2O_3 20%, SiO_2 60%.

Cũng có thể giải thích sự hình thành men muối, nhất là màu của men theo sơ đồ phản ứng của sắt lẫn trong cấu trúc với muối NaCl như sau:

$$(Al,Fe)_2O_3.xSiO_2 + 6NaCl = (Al,Na_3)_2O_3.x\ SiO_2 + FeCl_3$$

và tiếp đó: $$2FeCl_3 + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6HCl$$

Như vậy, màu của men chủ yếu do Fe_2O_3 (tông màu nâu vàng tới nâu sẫm) và môi trường nung trong giai đoạn này thường là môi trường oxy hóa. Trong một số trường hợp có thể dùng men tràng thạch.

4.5.3 Gốm sứ vệ sinh dùng trong xây dựng

Là các sản phẩm gốm sứ dùng trong xây dựng nhà với chức năng vệ sinh: chậu rửa, bồn tắm, bồn vệ sinh hoặc một số loại gạch ốp tường, lát nền.

Sứ vệ sinh, ngoài hình dạng phải đáp ứng chức năng sử dụng và thẩm mỹ, phải có độ hút nước nhỏ (< 5%), độ bền cơ đủ lớn (bền uốn khoảng $400 kG/cm^2$). Phần lớn các sản phẩm này thuộc về hệ bán sứ, fajans. Các sản phẩm thuộc hệ sứ cứng giá rất đắt. Men phải có độ bền hóa cao trong môi trường nước thải.

Bảng 4.3 *Một số tính chất cơ lý của sứ, bán sứ và fajans làm sứ vệ sinh*

Tính chất	Sứ	Bán sứ	fajans
Độ hút nước (%)	0,2 ÷ 0,5	< 5	10 ÷ 12
Hệ số dãn nở nhiệt α (20 ÷ 700°C)	$(5,5 \div 6,5)10^{-6}$	$(4,5 \div 5,3)10^{-6}$	$(4,8 \div 6).10^{-6}$
Độ co (%)	12 ÷ 14	10 ÷ 12	9 ÷ 11
Khối lượng thể tích (g/cm^3)	2,15 ÷ 2,35	2 ÷ 2,2	1,92 ÷ 1,96
Bền cơ (kG/cm^2)			
bền nén	4000 ÷ 5000	1800 ÷ 2500	900 ÷ 1000
bền uốn	700 ÷ 800	380 ÷ 450	150 ÷ 300
bền va đập	2 ÷ 2,3	1,8 ÷ 2	1,6 ÷ 1,8

Tùy chủng loại cụ thể, các sản phẩm đưa ra thị trường còn phải đáp ứng những tiêu chuẩn rất khắt khe khác như độ cứng, độ bóng men, độ phẳng, sự đồng đều về kích cỡ...

4.5.3.1 Nguyên liệu

Do cần tính thẩm mỹ nhất định nguyên liệu cho sứ vệ sinh cần tránh các tạp chất màu, nhất là Fe_2O_3 và TiO_2. Tùy thuộc hàm lượng oxit, nhiệt độ và môi trường nung có thể tạo thành các hợp chất màu sau:

$Fe_2O_3.TiO_2$ (titanat sắt) màu xám

$FeO.TiO_2$ (ilmenit) màu đen

$FeO.Ti_2O_3$ (spinel) có màu xám sáng

$2FeO.TiO_2$ (fayalit) tạo đốm vàng và xám của sản phẩm, làm giảm độ trắng của chúng.

Như vậy, tổng hàm lượng (Fe_2O_3+TiO_2) là vấn đề cần quan tâm, chứ không phải chỉ riêng hàm lượng Fe_2O_3.

Với những sản phẩm xương mộc có màu không đẹp, người ta dùng các loại men đục, men màu, hoặc men lót (*engob*) để trang trí che lấp khuyết tật loại này, không dùng men trong.

Do yêu cầu giảm nhiệt độ nung, hoặc nung nhanh, tiết kiệm nhiên liệu, nâng cao hiệu quả sản xuất, các nguyên liệu không truyền thống thường được ứng dụng. Có thể theo một số phương án như sau:

- Nguyên liệu cung cấp SiO_2 có thể được thay bằng các dạng SiO_2 vô định hình như flint...

- Thay cho tràng thạch có thể là các nguyên liệu khác như pecmatit, perlit, nefelin-sienhit (sản phẩm thải trong quá trình sản xuất apatit), nefelin-spođumen. Việc dùng những chất chảy loại này cho phép giảm nhiệt độ nung tới 1050°C, thậm chí 950 ÷ 1000°C.

- Thay cho đất sét, dùng một phần đất đã sammot hóa nghiền rất mịn nhằm tăng tỷ trọng hồ đổ rót (tỷ trọng có thể tới 2,76 so với 1,74 là tỷ trọng hồ thông thường).

Bảng 4.4 Một số thành phần sứ vệ sinh (% khối lượng)

Nguyên liệu	Thành phần xương		Thành phần men
	Fajans	Bán sứ	Men (%)
Cao lanh	27 ÷ 30	25 ÷ 31	4 ÷ 6
Đất sét dẻo	22 ÷ 29	25 ÷ 28	0 ÷ 5
Cát	28 ÷ 33	24 ÷ 30	10 ÷ 28
Tràng thạch	3 ÷ 5	9 ÷ 10	25 ÷ 49
Mảnh	8 ÷ 13	5 ÷ 10	0 ÷ 13,5
Frit	-	-	0 ÷ 10

Việc tăng hàm lượng chất chảy nhằm hạ nhiệt độ nung thường gắn liền với việc nung nhanh. Các nguyên liệu được thay thế cần đảm bảo yêu cầu: tạo pha lỏng có độ nhớt đủ lớn để không làm biến dạng sản phẩm, giảm những nguyên liệu có thể xảy ra những biến đổi thù hình dễ gây nứt vỡ sản phẩm. Khả năng chất chảy làm tăng hàm lượng khoáng mulit, và nhờ đó tăng độ bền cơ cho sản phẩm, chưa rõ ràng.

***4.5.3.2 Men và lớp lót men** (engobe)*

Men cho sứ vệ sinh phải có độ bền hóa cao, độ cứng 5,5 ÷ 6 (theo thang Mohs). Chính men và màu sắc men trong nhiều trường hợp, là yếu tố quyết định chất lượng sản phẩm.

Để tăng mức liên kết men và xương, nhất là khi hạ nhiệt độ nung hoặc ứng dụng biện pháp nung nhanh, cần dùng men frit. Trong nhiều trường hợp, còn phải dùng thêm lớp men lót (engobe) để tạo lớp trung gian. Men lót thường có thành phần gồm một lượng frit, đất sét và các thành phần khác có trong men (như chất tạo đục $ZrO_2.SiO_2$). Với những sản phẩm kích thước lớn, người ta cũng phải dùng engobe vì lý do đã phân tích nêu trên.

Ngoài ra, men lót cũng có tác dụng trang trí, nhằm che cốt mộc có màu không mong muốn, tăng hiệu quả thẩm mỹ cho sản phẩm gốm sứ.

4.5.3.3 Phương pháp tạo hình

Do sản phẩm sứ vệ sinh thường có hình dạng phức tạp, không đối xứng, nên phương pháp tạo hình đổ rót vẫn chiếm vị trí quan trọng. Ngoài khuôn thạch cao, các khuôn chất dẻo với độ bền cơ rất cao, công nghệ phức tạp đang được sử dụng phổ biến. Đổ rót có thể

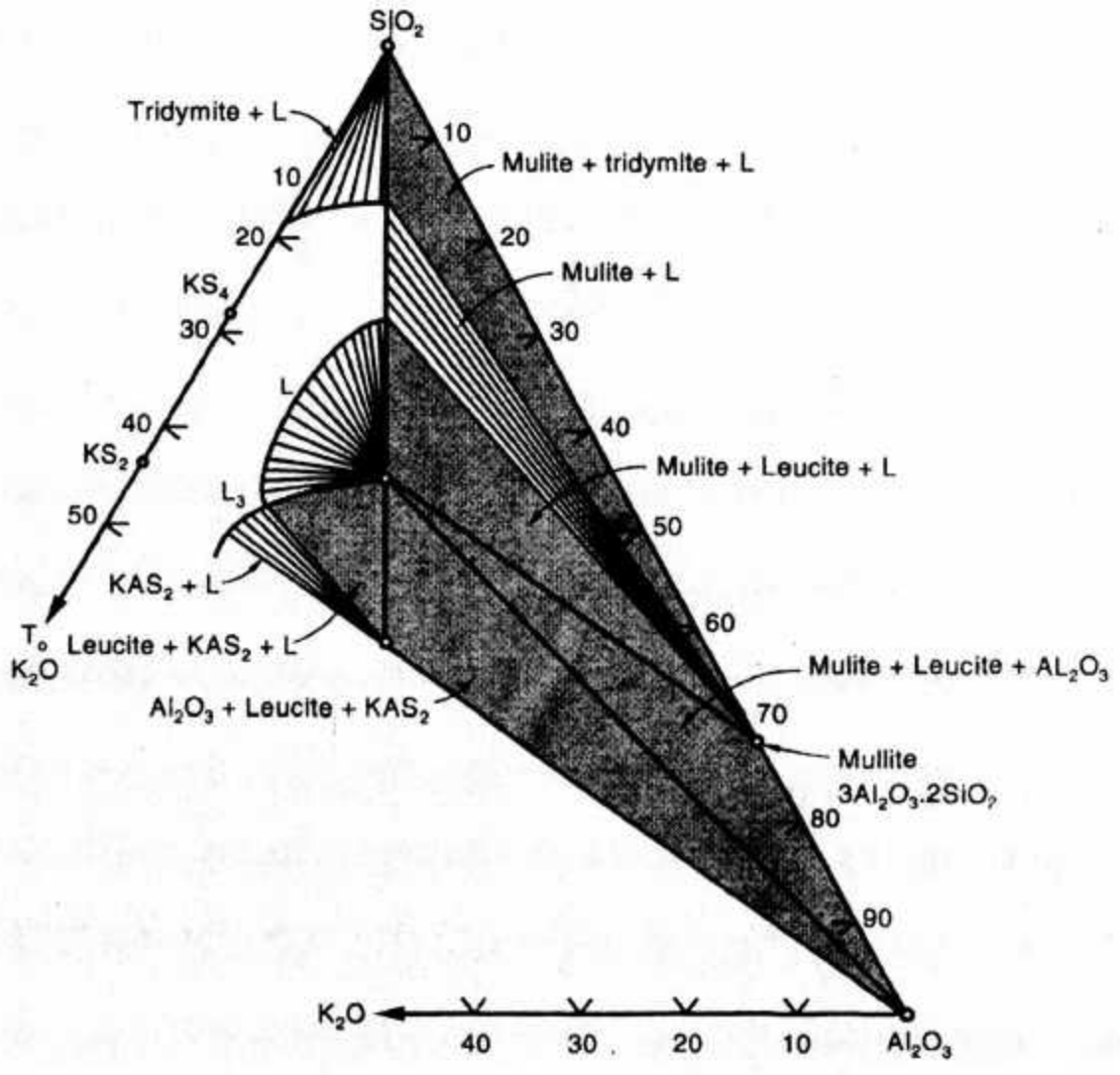
thực hiện kết hợp ép ở áp suất cao, kết hợp hút chân không, đun nóng hồ...

Hồ đổ rót cho sản phẩm bán sứ hoặc fajans thường có thể có những đặc tính sau:

Bảng 4.5 *Đặc tính hồ đổ rót cho sứ vệ sinh*

Tính chất	Bán sứ	Fajans
Sót sàng 10 000 *lỗ/cm²*	8 ÷ 14	5 ÷ 8
Độ ẩm (%)	29 ÷ 30	30 ÷ 31
Mật độ (*g/cm³*)	1,76	1,76
Tốc độ bám khuôn (*mm/h*)	7,5 ÷ 8	6 ÷ 9

4- Quá trình biến đổi khi nung



Hình 4.4 *Mặt cắt đẳng nhiệt tại 1200°C hệ K_2O-Al_2O_3-SiO_2 (Kingery)*

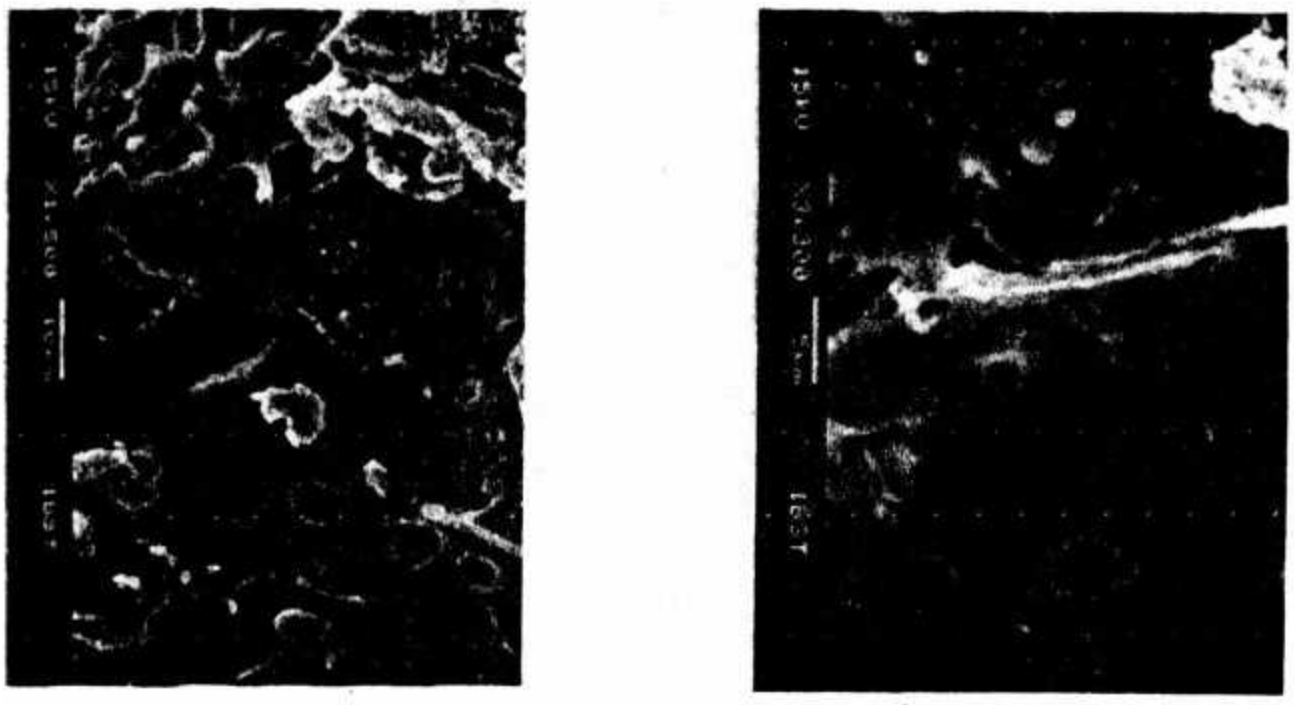
Với các sản phẩm sứ vệ sinh hiện nay thường theo công nghệ nung một lần (hoặc hai lần) trong lò tunel. Nhiệt độ nung với sản phẩm bán sứ khoảng 1170 ÷ 1280°C hoặc 1230 ÷ 1250°C; fajans được nung trong khoảng 1160 ÷ 1280°C. Khoảng nhiệt độ nung và số lần nung mang tính tương đối, tùy thuộc yêu cầu chất lượng sản phẩm và thành phần hóa phối liệu. Quá trình biến đổi khi nung như sau.

Ở vùng nhiệt độ thấp, về cơ bản quá trình tương tự như đã trình bày ở trên, nghĩa là quá trình sấy, cháy các hợp chất hữu cơ, biến đổi thù hình, tạo dung dịch rắn...

Pha lỏng do tràng thạch nóng chảy bắt đầu xuất hiện từ 950°C và lượng pha lỏng tăng theo sự tăng nhiệt độ. Tinh thể mulit (thứ sinh) hình thành trong pha lỏng thuận lợi hơn, đặc biệt từ 1200°C. Sự kết khối xảy ra chủ yếu nhờ sự có mặt pha lỏng. Có thể coi như một quá trình cơ học: pha lỏng với độ nhớt rất cao chảy tràn lấp đầy các lỗ xốp. Thành phần pha có thể đánh giá nhờ mặt cắt đẳng nhiệt ở 1200°C của hệ K_2O-Al_2O_3-SiO_2 (H.4.4).

Các chất khoáng hóa cho quá trình tạo mulit trong trường hợp này có tác dụng tạo mầm kết tinh, tăng tốc độ kết tinh, ảnh hưởng tới tham số ô mạng và tính chất tinh thể. Ví dụ, AlF_3 tạo mulit trong cao lanh bắt đầu từ 600°C. Các chất khoáng hóa tốt nhất cho quá trình mulit hóa được ghi nhận theo dãy sau: Li_2O; ZnO; MgO; FeO; MnO; CeO; MoO. Các oxit BaO và CaO khoáng hóa yếu và K_2O; Na_2O; TiO_2; SnO làm chậm quá trình mulit hóa.

Mulit trong sản phẩm sứ vệ sinh tạo thành ở nhiệt độ 1110, 1150 và 1180°C là các tinh thể mịn kích thước 0,05 ÷ 0,2μm. Tăng nhiệt độ tới 1200°C, tinh thể mulit kết tinh hoàn thiện hơn trong pha lỏng. Nếu nhiệt độ tăng cao hơn, hàm lượng mulit có thể giảm do quá trình chuyển tinh thể mulit nguyên sinh thành mulit thứ sinh được xem như hòa tan vào pha lỏng rồi kết tinh lại. Trong phối liệu 50% đất sét, lượng mulit tối đa có thể là 25%.



Hình 4.5 *Ảnh vi cấu trúc của xương sứ vệ sinh*

4.6 GẠCH GỐM ỐP, LÁT

Cũng như gốm vệ sinh, việc phân loại gạch gốm ốp lát không nói nhiều về bản chất, mà là phân loại theo công dụng. So với gốm sứ vệ sinh, các loại gạch lát nền cần có độ hút nước nhỏ hơn giúp chống thấm, độ bền cơ cao, và tùy theo chức năng sử dụng cần những tính chất khác như: độ cứng, độ chống mài mòn, độ bền hóa. Gạch ốp tường cần độ bền cơ thấp hơn, độ xốp cao hơn gạch lát. Gạch ốp cũng dùng cho công trình vệ sinh. Tùy theo công dụng và công nghệ sản xuất, các thông số kỹ thuật gạch ốp lát có thể khác nhau rất nhiều (độ xốp có thể từ 0,1 ÷ 16%).

Các loại gạch gốm ốp lát thường có dạng tấm phẳng, tương đối mỏng (khoảng 8*mm*), do đó phương pháp tạo hình là ép bán khô, năng suất rất cao. Xu hướng nghiên cứu làm tăng độ bền cơ của mộc, nhằm giảm chiều dày tấm gạch, nhờ vậy giảm chi phí nguyên nhiên liệu đang được quan tâm. Nguyên liệu tự nhiên có cấu trúc sợi wolastonite ($CaO.SiO_2$) được dùng nhằm tăng độ bền uốn của sản phẩm. Gạch ốp lát theo công nghệ nghiền, sấy phun, ép bán khô, tráng men rồi nung nhanh trong lò nung con lăn, năng suất rất cao.

Có thể nung gạch ốp lát theo công nghệ hai lần hoặc một lần. Theo phương pháp nung hai lần, sản phẩm được nung trước một lần ở khoảng 1200°C, tráng men rồi nung lại ở nhiệt độ thấp hơn, khoảng 900 ÷ 950°C. Theo phương pháp nung một lần, mộc thô được tráng men rồi nung. Nhờ những tiến bộ lớn về công nghệ, phương pháp nung nhanh một lần trở nên phổ biến và hiệu quả kinh tế cao hơn.

Gạch gốm là loại ốp lát không tráng men. Nguyên liệu chính là đất sét trộn sammốt, cao lanh, tạo hình dẻo, nung trong môi trường khác nhau tạo mầu đất thô tự nhiên rất được ưa chuộng.

4.6.1 Kỹ thuật nung nhanh

Phương pháp nung nhanh gắn liền với các kết cấu lò kiểu con lăn (*roller kiln*) hiện đại. Lò thường được chế tạo theo từng môđun, được lắp ráp theo những yêu cầu kỹ thuật cụ thể, thường dùng nung gạch ốp lát, sứ vệ sinh, gốm sứ dân dụng ở nhiệt độ nung tương đối thấp (1160 – 1180^{0}C). Chu kỳ nung chỉ 40 ÷ 45 phút.

Trong loại lò nung này, giá đỡ kiểu con lăn bằng vật liệu chịu lửa cao cấp, quay với tốc độ vừa đủ chậm đưa sản phẩm nung qua các

vùng gia nhiệt của lò kiểu tunel. Nhờ cấu tạo đặc biệt thích hợp, sản phẩm mộc cần nung chuyển dịch trên con lăn rất êm, hạn chế sự biến dạng ở nhiệt độ cao khi trong vật liệu nung tạo nhiều pha lỏng.

Vật liệu làm con lăn thường là mulit, SiC hoặc corund kết khối với khả năng chịu nhiệt khác nhau (như AISI 304 có nhiệt độ làm việc maximum là 800°C; AISI 310 - 1000°C; Inconel 801 - 1100°C; Aloxi 80 (Ker 530) - 1350°C; Aloxi NG (Ker 530) - 1650°C; Keramox (SiC tái kết tinh) - 1700°C.

Lò con lăn thường dùng nhiên liệu khí tự nhiên (gaz). Các vòi đốt được bố trí cả trên và dưới vật nung với sự điều phối riêng (thường là hệ điều khiển tự động), nhằm tạo phân bố nhiệt độ đồng đều, điều chỉnh các thông số kỹ thuật hầu như ngay lập tức. Hệ thống hồi lưu khí thải cũng rất hoàn chỉnh, khắc phục được điểm yếu của các loại lò tunel là phân bố dòng khí không đồng đều theo chiều cao lò.

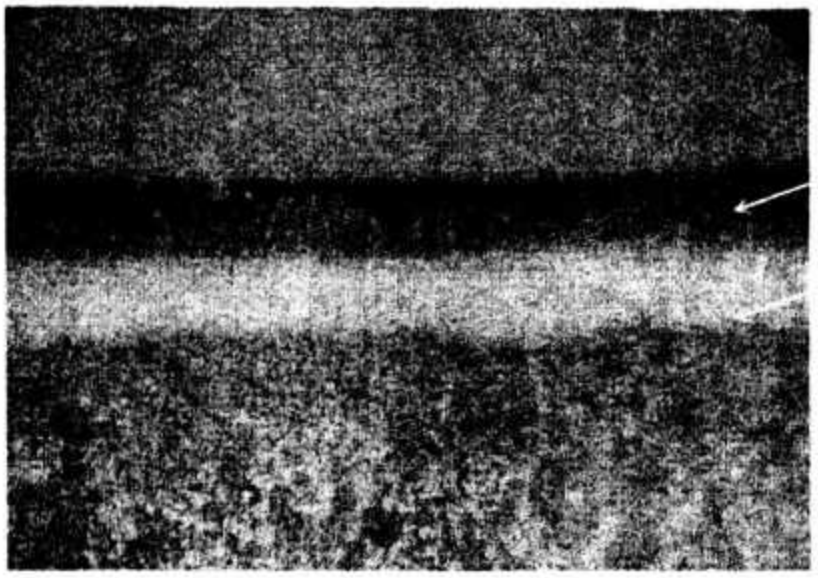
Ngoài sự ưu việt về kỹ thuật lò nung con lăn, còn phải kể tới những kỹ thuật khác như sấy phun, ép tạo hình. Phối liệu có độ đồng nhất cao, qua máy sấy phun tạo thành các hạt hình cầu thuận lợi cho quá trình ép tạo hình. Các máy ép thủy lực hiện đại (và cả các máy ép thủy tĩnh đẳng áp-izostatic) tạo phân bố áp suất rất đồng đều trong mộc, nhờ vậy khi nung nhanh sản phẩm không bị vênh, nứt.

Để giảm nhiệt độ nung mộc có thể thêm vào thành phần các chất chảy như tràng thạch (35 ÷ 40%), bột talc (10%). Các loại nguyên liệu không có sự biến đổi thù hình trong khoảng quá trình nung như đã nói ở trên cũng giúp tăng tốc độ nung. Men frit cho gạch ốp lát có thể là men bor-zircon (ví dụ: 10% $ZrO_2.SiO_2$; 30% cao lanh; 28% quắc; 14% borax; 8% dolomit; sođa; potas). Do liên kết men và xương không bền nên kỹ thuật phủ men lót rất thường gặp trong công nghệ sản xuất gạch ốp lát (H.4.6).

Yêu cầu kỹ thuật một số loại gạch ốp lát cho trong bảng 4.6.

Bảng 4.6 *Tính chất của một số gạch ốp lát*

Stt	Độ xốp (%)	Bền uốn (kG/cm^2)	Hệ số dãn nở nhiệt $\alpha.10^{-7}$ ($°C^{-1}$)	Kỹ thuật nung
1	10 ÷ 18	140 ÷ 180	67 ÷ 72	Nung hai lần
2	12 ÷ 18	200 ÷ 300	67 ÷ 73	Nung một lần
3	0,5 ÷ 4	350 ÷ 450	60 ÷ 70	Nung hai lần
4	1 ÷ 6	300 ÷ 400	60 ÷ 67	Nung một lần



Hình 4.6: *Ảnh men phủ-men lót-xương gạch men nung nhanh một lần*

4.6.2 Gạch gốm granite

Là loại gạch mô phỏng vật liệu granite tự nhiên, tạo hiệu quả thẩm mỹ cao. Gạch gốm granite cần có độ bền cơ cao, độ hút nước thấp (khoảng 0,1%), độ chống mài mòn rất cao, đặc biệt bề mặt phẳng, nhẵn, rất bóng, vì vậy phải nung đạt mức kết khối cao.

Có nhiều loại gốm granite: tráng men (men muối) hoặc không tráng men, bề mặt được đánh bóng hoặc không đánh bóng. Công nghệ chung có thể tóm tắt như sau: nghiền mịn phối liệu, sấy phun, ép tạo hình, phủ men và muối, nung, đánh bóng sản phẩm.

Sản phẩm được tạo hình bằng phương pháp ép và công nghệ nung một lần. Ngoài thành phần men và muối tương đối đặc biệt so với các loại gạch lát thì công đoạn đánh bóng là quan trọng nhất mang lại hiệu quả thẩm mỹ cao. Sản phẩm sau khi đánh bóng có bề mặt láng như kính thủy tinh, làm sản phẩm có chất lượng cao về mặt thẩm mỹ. Thiết bị đánh bóng bề mặt là những dụng cụ có đầu gắn kim cương, kết hợp với các loại bột mài như carbid silic...

Bảng 4.7 *Thành phần phối liệu xương gốm granite (% khối lượng)*

	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	$CaO + MgO$	$Fe_2O_3 + TiO_2$	ZrO_2	MKN
1	65	24	1,5	3	0,1	0,3	-	6,1
2	67	21	1,7	4,5	0,8	0,8	-	4,2
3	71	18	1,8	4	0,9	0,9	-	3,4
4	68	18	1,4	3,5	0,7	0,6	4,4	3,4
5	63,6	21	2,9	3,9	0,7	0,4	3,1	3,4

4.6.3 Đặc điểm phát triển công nghệ gạch ốp lát và sứ xây dựng ở Việt Nam

Trong các cơ sở sản xuất ở Việt Nam, các dây chuyền công nghệ tiên tiến nhất của thế giới đang được ứng dụng rất nhanh chóng. Có thể tóm tắt như sau:

Nguyên liệu:

- Cố gắng sử dụng tối đa các nguyên liệu tự nhiên sẵn có trong nước, chủ yếu là đất sét, cao lanh, tràng thạch, pecmatit. Nhằm đảm bảo chất lượng nguyên liệu, tương xứng với những dây chuyền sản xuất theo công nghệ hiện đại nhất nhập khẩu từ nước ngoài, các loại nguyên liệu của Việt Nam đã bắt đầu được quan tâm xử lý làm giàu (xây dựng các nhà máy lọc tách cao lanh, đất sét, và nghiền, phân loại đá vôi, tràng thạch, đá thạch anh...).

Phối liệu:

- Nghiền trộn bằng các máy nghiền bi gián đoạn.

- Tách ẩm bằng các loại máy sấy phun với năng suất và chất lượng cao.

Tạo hình:

- Gạch ốp lát được tạo hình chủ yếu bằng phương pháp ép khô và nhiều nhà máy đã ép bằng máy ép thủy tĩnh; áp lực rất đồng đều, gạch không bị nứt vỡ khi sấy và nung tiếp sau.

- Đố rót sứ vệ sinh theo phương pháp đúc áp lực với khuôn tạo hình bằng compozit (khoảng 20000 ÷ 30000 lần sử dụng).

Tráng men:

- Với các thiết bị hiện đại, kể cả bằng robot.

- Hầu hết dùng men frit và màu được nhập khẩu, phần sản xuất trong nước không có vai trò đáng kể.

Nung:

- Trong các lò nung con lăn điều khiển bằng máy tính.

- Nhiên liệu chủ yếu là khí hóa lỏng.

- Công nghệ nung nhanh một lần ở nhiệt độ nung tương đối thấp (1080 ÷ 1115°C) theo hướng tiết kiệm năng lượng và nguyên liệu.

Với phương pháp nung hai lần, xương sứ thành phần 30 ÷ 50% cao lanh và đất sét; 16 ÷ 23% cát và nung ở nhiệt độ 1250 ÷ 1280°C. Sản phẩm mộc được nung lần một, tráng men rồi nung lần hai ở

nhiệt độ thấp hơn (khoảng 1160 ÷ 1180°C). Phương pháp này hiện nay rất ít dùng.

Nguyên liệu cao lanh, đất sét, tràng thạch, thạch anh, talc... ở phía bắc (Vĩnh Phúc, Hải Dương) cho xương tương đối trắng. Nguồn nguyên liệu cho các tỉnh phía Nam (đất sét Đồng Nai, Sông Bé; cao lanh Lâm Đồng, tràng thạch An Giang và Đà Nẵng) lượng tạp chất sắt cao hơn cho xương nâu đỏ.

Tổng công suất các nhà máy sản xuất gạch ốp lát đã vượt quá nhu cầu sử dụng trong nước. Nhu cầu nâng cao chất lượng và đặc biệt nhu cầu xuất khẩu đang là bức thiết.

4.7 CỐT LIỆU NHẸ (KERAMZIT)

4.7.1 Khái niệm

Keramzit là loại vật liệu dạng sỏi bằng gốm (còn gọi là sỏi nhẹ), được tạo thành khi nung nóng nhanh đất sét trong khoảng 1050 ÷ 1250°C. Trong khoảng nhiệt độ nung một số loại đất sét dễ chảy, pha lỏng và các chất sinh khí có thể làm đất sét nở phồng tạo một loại vật liệu rời dạng sỏi, xốp, nhẹ có độ bền nén tương đối cao ($200 \div 400 kG/cm^2$).

Agloporit là vật liệu xốp nung kết tảng (kết khối như dạng sành), rồi đập nhỏ ($\gamma \approx 450 \div 700 kg/cm^3$, bền nén $20 \div 100 kG/cm^2$).

Keramzit dùng làm chất độn (cốt liệu), khi trộn với xi măng tạo nên những loại bê tông nhẹ, làm giảm đáng kể trọng lượng của các cấu kiện xây dựng mà vẫn đảm bảo độ bền cơ cần thiết (khi dùng cho các kết cấu cầu có nhịp dài: giảm trọng lượng bản thân 20 ÷ 30%, giảm lượng cốt thép 25 ÷ 30%). Keramzit cũng có thể dùng làm vật liệu cách nhiệt, cách âm rất tốt. Đây cũng là vật liệu đang được trông chờ cho việc xây dựng những kết cấu nhẹ cho xây dựng nhà ở vùng ngập nước đồng bằng Cửu Long, nhưng giá thành cao vẫn luôn là vấn đề tồn tại.

4.7.2 Hệ số nở phồng

Đặc trưng sự nở phồng của đất sét là hệ số nở phồng K_n. Hệ số nở phồng được đo bằng thể tích khối đất đã nở phồng và thể tích khô tuyệt đối của nguyên liệu.

Nguyên liệu nở tốt có: $K_n > 4,5$ và $\gamma < 400\ kg/m^3$

Nguyên liệu nở kém: $K_n < 2,5$ và $\gamma = 750 \div 1250 kg/m^3$

Nguyên liệu nở trung bình: $K_n = 2,5 \div 4,5$ và $\gamma = 450 \div 700 kg/m^3$

Hệ số dẫn nhiệt trung bình: $\lambda = 0,05 \div 0,2 W/m.^oC$

Hệ số nở phồng phụ thuộc trước hết vào thành phần của đất sét nguyên liệu và sau đó phụ thuộc quá trình công nghệ làm phồng đất sét (phụ gia nở phồng, khoảng nhiệt độ nung và tốc độ tăng hoặc giảm nhiệt độ, thiết bị làm nở phồng...).

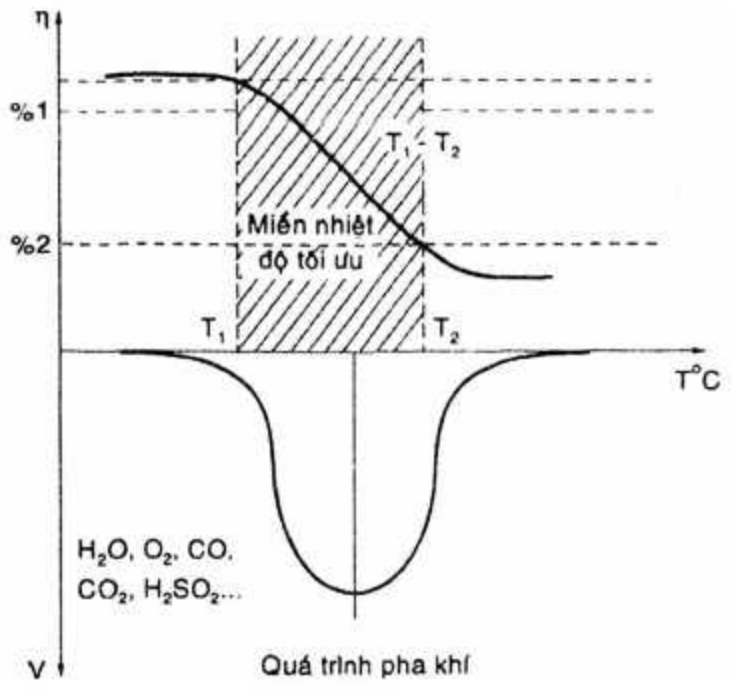
4.7.3 Bản chất sự nở phồng của đất sét

Bản chất sự nở phồng của đất sét được giải thích do sự đốt nóng nhanh tạo các khí có áp suất đủ lớn, hợp với các silicat nóng chảy độ nhớt đủ cao có khả năng hình thành những túi khí, làm tăng thể tích vật liệu lên nhiều lần (mật độ còn khoảng $0,6 g.cm^{-3}$).

Pha khí tạo thành trong vật liệu keramzit từ những nguyên nhân sau:

- Hơi nước tách ra từ cấu trúc các khoáng đất sét
- CO_2 do cháy các hợp chất hữu cơ và phân hủy cacbonat
- CO và H_2 từ các tạp chất hữu cơ
- O_2 do phân hủy Fe_2O_3
- SO_2 và SO_3 do phân hủy sunphat...

Các khí này sẽ tách ra ở những nhiệt độ khác nhau trong quá trình nung. Bình thường, các khí tách ra ở nhiệt độ thấp. Các khí tách ra tới khoảng $580 \div 600^oC$ không có tác dụng gây nở phồng rõ. Chỉ những khí tách ra ở khoảng $800 \div 1050^oC$ mới có tác dụng gây nở phồng rõ rệt vì lúc này pha thủy tinh cũng đã hình thành với lượng đủ lớn, đủ khả năng tạo túi khí.



T - nhiệt độ (°C); η - độ nhớt; V - thể tích

Hình 4.6 *Đặc tính nở phồng của keramzit*

Khi tốc độ nung đủ nhanh, các khí sẽ tách ra hầu như cùng lúc với sự hình thành pha lỏng nhớt. Nếu áp lực khí sinh ra đột ngột cân bằng với độ nhớt của pha lỏng, những túi khí sẽ được tạo thành, người ta gọi đây là hiện tượng "nổ dẻo". Khi tốc độ làm nguội đủ nhanh, pha thủy tinh tạo những túi màng mỏng mà vẫn đủ độ bền cơ để giữ dung tích khí đủ lớn và kín. Keramzit chất lượng cao cần nhiều lỗ xốp nhỏ, kín và đồng đều. Nguyên tắc của hiện tượng này được mô tả trên hình 4.6. Pha lỏng hình thành nhờ các oxit dễ chảy và hỗn hợp chất chảy có khả năng tạo pha thủy tinh. Khả năng tạo pha lỏng được sắp xếp theo dãy sau:

$$Na_2O > K_2O > FeO > CaO > MgO$$

Tỷ lệ các oxit dễ chảy cho keramzit trong khoảng:

Fe_2O_3:CaO	khoảng 2 ÷ 5; tốt nhất 4 ÷ 7
Fe_2O_3: (K_2O+Na_2O)	khoảng1,2 ÷ 2; tốt nhất 1,5 ÷ 1,9
(CaO+MgO):(K_2O+Na_2O)	khoảng 0,4 ÷ 1,5; tốt nhất 0,7 ÷ 1,0

Cũng có thể ước lượng tỷ lệ các oxit trong các loại đất sét dễ nở phồng theo công thức:

$$\frac{Fe_2O_3 + MgO + Na_2O + K_2O}{CaO} > 4$$

Fe_2O_3 vừa giúp tạo pha lỏng, vừa có khả năng tạo pha khí ở nhiệt độ cao (do phản ứng $Fe_2O_3 \rightarrow FeO + O_2$), rất cần trong thành phần đất sét làm keramzit.

4.7.4 Quy trình công nghệ

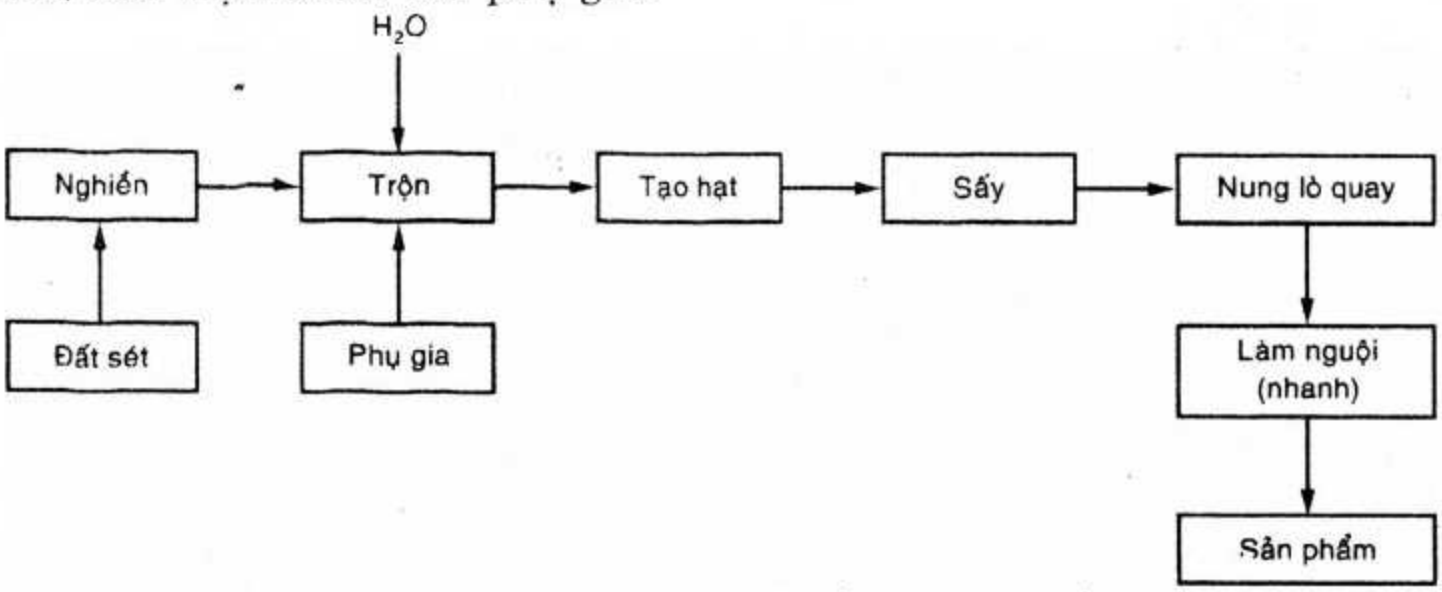
Keramzit được tạo hình theo hoặc phương pháp dẻo (ép đùn hoặc máy vê viên). Cũng có thể tạo hình bằng phương pháp ép khô hoặc từ huyền phù tạo những hạt nhỏ. Nung liên tục trong lò quay, lò tunel hoặc nung gián đoạn trong lò đứng, hoặc lò phòng. Các lò tầng sôi dùng nung cát keramzít. Hình 4.7 tóm tắt quy trình công nghệ sản xuất keramzit hiện đại trong lò quay.

Thành phần đất sét có khả năng nở phồng tốt nhất trong khoảng giới hạn sau (%):

SiO_2:	50 ÷ 65, trong đó SiO_2 tự do < 25
Al_2O_3:	10 ÷ 25
Fe_2O_3+FeO:	3,5 ÷ 10

CaO < 3; MgO < 4; (Na_2O + K_2O) ≈ 3,5

Ngoài ra, đất sét làm kerazít cần nhiều tạp chất hữu cơ, các thành phần có thể hóa khí, nhiệt độ tạo pha lỏng thấp. Ngoài đất sét, cần trộn thêm các phụ gia.



Hình 4.7 *Sơ đồ công nghệ sản xuất keramzit bằng lò quay*

Có hai nhóm phụ gia như sau:

- Phụ gia tạo pha lỏng: thường là các nguyên liệu chứa oxit kiềm, cho thêm khi cần đảm bảo tỷ lệ oxit phân tích ở trên.

- Phụ gia tạo khí: các hợp chất hữu cơ như than đá, mạt cưa, các chất phân hủy tạo khí ở nhiệt độ cao $CaCO_3$, $CaSO_4$, $MgSO_4$...

Lượng khí thực sự cần để đất sét nở phồng không nhiều, mà cần lượng khí sinh ra đúng thời điểm cần thiết. Đặc biệt, nhiều phụ gia hữu cơ làm có thể khử các dạng oxit sắt về Fe kim loại, giảm độ bền cơ túi khí.

Kích thước hạt keramzit khi sử dụng thường trong khoảng $5 \div 10$; $10 \div 20$; $20 \div 40mm$; cát keramzit $1,2 \div 5mm$ và bé hơn $1,2mm$. Phần lỗ xốp có kích thước từ một vài μm tới $1mm$ chiếm khoảng 98%, phần còn lại có kích thước lớn nhất tới $3 \div 5mm$ chiếm khoảng 2%. Phần thể tích lỗ xốp chiếm tới 70% phần thể tích toàn khối keramzit, trong đó tới 90% lỗ xốp kín, không liên thông.

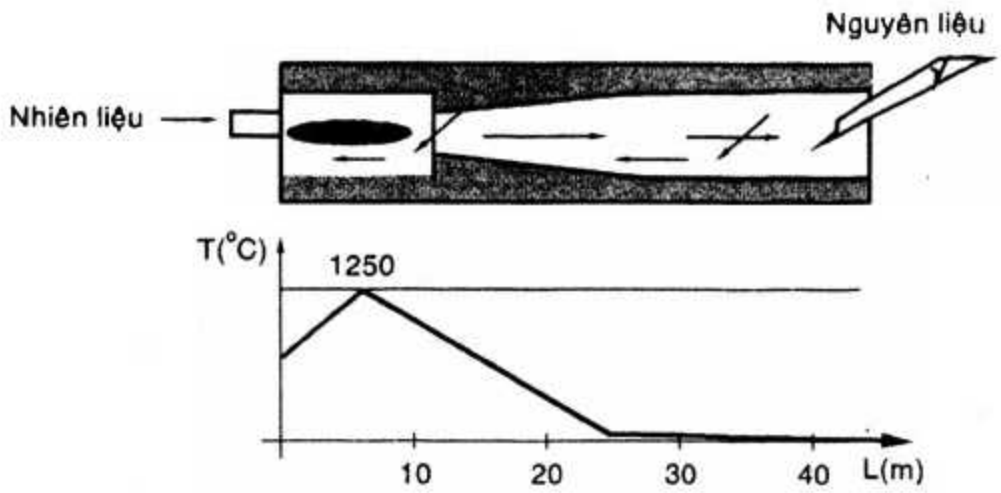
4.7.5 Quá trình nung

Theo tốc độ tăng giảm trong lò, có thể chia quá trình nung làm hai giai đoạn:

1- Nâng nhanh nhiệt độ tới $1050 \div 1250°C$ nhằm tạc pha khí có thể tích và áp suất lớn, pha lỏng có độ nhớt đủ lớn. Khí sinh ra đột ngột có thể tạo hiện tượng "nổ dẻo".

2- Làm lạnh nhanh sao cho pha khí tăng áp suất đột ngột cân bằng với pha lỏng có độ nhớt đủ lớn. Khi làm lạnh nhanh lớp

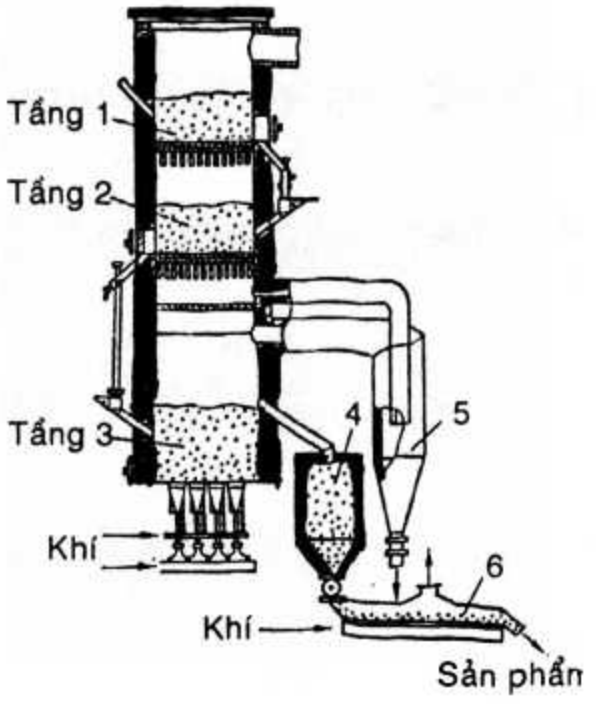
vỏ bọc tạo vỏ cứng giàu pha thủy tinh. Về nguyên tắc, lớp vỏ cần mỏng nhưng vẫn đủ độ bền cơ để tạo hạt keramzit với túi khí kín. Chính nhờ lớp vỏ cứng giàu pha thủy tinh này, trọng lượng của cấu kiện xây dựng giảm mà vẫn đảm bảo độ bền cơ cần thiết.



Hình 4.8 *Lò quay có bậc ngăn nung keramzit*

Để tạo sự biến đổi nhiệt độ đột ngột trong lò nung, trong lò quay nung keramzit (H.4.8), lò có thể được ngăn thành hai bậc tương ứng với giai đoạn của quá trình nung. Để tạo tốc độ nâng nhiệt độ đủ nhanh, chuyển động của vật liệu và dòng khí theo nguyên lý cùng chiều. Trong bậc đầu hạt phối liệu được sấy và nung nóng đột ngột, sau đó được làm nguội nhanh ở bậc thứ hai. Hạt nguyên liệu càng bé, nở phồng càng dễ. Tiêu tốn nhiên liệu khoảng $50 \div 232 kg$ *nhiên liệu lỏng* $/ 1m^3$ *keramzit*, tùy thuộc vào cấu trúc lò.

Keramzit hạt nhỏ gọi là cát keramzit. Đây là loại vật liệu không chỉ cho bê tông nhẹ, mà còn dùng làm khuôn đúc rất tốt cho công nghiệp luyện kim (khác với "cát xốp", là cát thạch anh nung trong lò tầng sôi dùng làm khuôn đúc). Hiện nay, phần lớn cát keramzit được sản xuất trong các lò tầng sôi một bậc hoặc nhiều bậc. Ba mức ngăn bậc cơ bản trong lò tầng sôi là đốt nóng, nung và làm lạnh (H.4.9), tương ứng với quá trình biến đổi



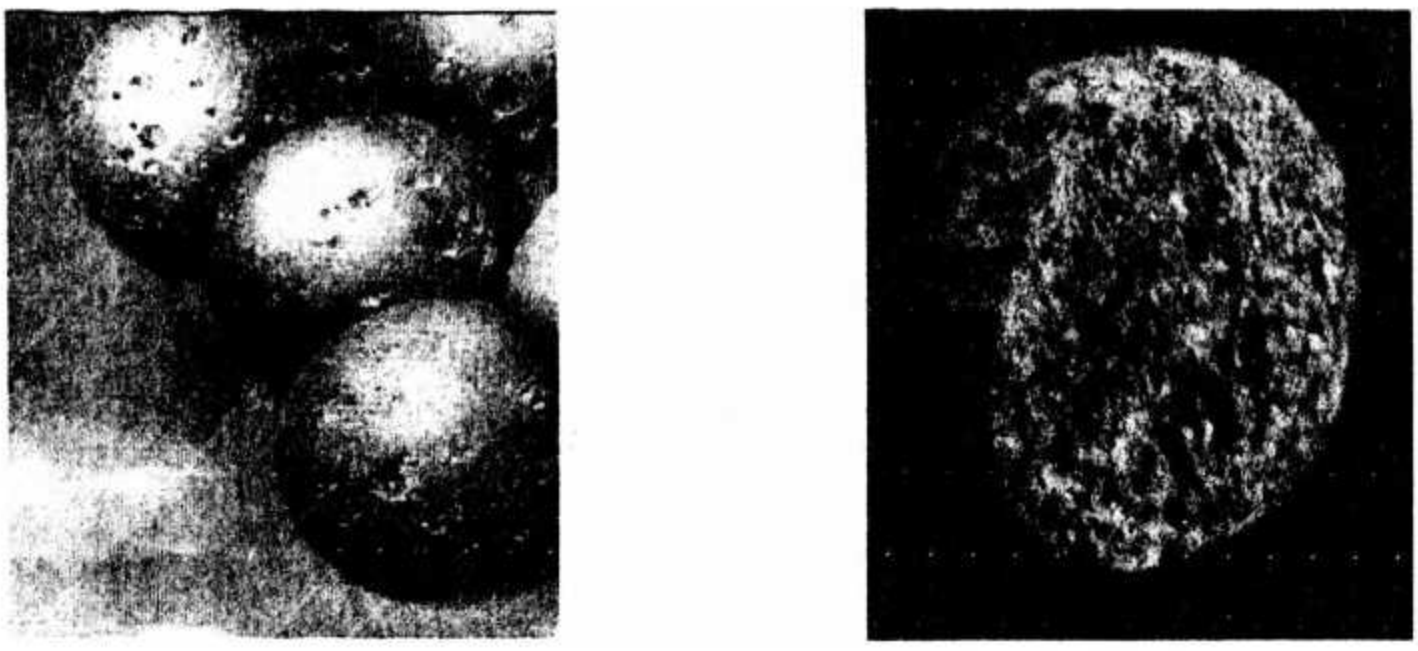
Hình 4.9 *Lò tầng sôi nhiều tầng nung cát keramzit*

hóa lý xảy ra trong phối liệu. Ba bậc ngăn cơ bản cũng có thể là ba thiết bị riêng biệt trong thực tế: sấy, nung và làm nguội.

Trong lò tầng sôi dùng để sản xuất cát keramzit (H.4.9), không khí nóng được thổi qua lớp bột nguyên liệu làm các hạt không ngừng chuyển động. Quá trình truyền nhiệt và biến đổi hóa lý diễn ra rất mạnh, hạt cát keramzit có chất lượng rất cao (tiêu tốn nhiên liệu khoảng $5500 \div 6000 kJ/kg$ cát).

Ngoài keramzit, người ta còn dùng agloporit làm chất độn nhẹ. Agloporit là loại dăm sành xốp có $\gamma = 450 \div 700 kg/m^3$ được sản xuất từ đất sét nung kết tảng rồi đập nhỏ. So với keramzit, agloporit dễ sản xuất hơn. Nguyên liệu như của gạch thường trộn thêm một số phụ gia tạo khí như than xỉ, mùn cưa... và chất giúp chảy là nguyên liệu giàu sắt. Viên gạch lớn được tạo hình dạng dẻo sấy khô rồi cho vào lò nung kết khối. Lò nung có thể là lò gián đoạn hoặc lò tunel. Viên gạch kết khối như sành nhưng nở phồng, có độ xốp rất lớn, hở và liên thông nhau. Sau khi nung xong, người ta đập nhỏ viên gạch tới kích thước cần thiết để sử dụng.

Các hạt keramzit kín, nhẹ, dễ nổi trên mặt nước gây khó khăn khi cần trộn đều cốt liệu với xi măng làm bê tông. Còn agloporit có cấu trúc lỗ xốp dạng hở, liên thông, hút nước nhiều làm tăng lượng vữa và xi măng khi tạo hình, trọng lượng thể tích bê tông lớn.



Hình 4.10 *Hạt keramzit và cấu tạo lỗ xốp bên trong*

Chương **5**

CÁC SẢN PHẨM GỐM SỨ KỸ THUẬT

Các sản phẩm gốm sứ ứng dụng trong kỹ thuật, chủ yếu là kỹ thuật điện tử sẽ được giới thiệu trong phần này. Phần lớn các vật liệu loại này là các vật liệu nhân tạo, không có trong tự nhiên. Vì vậy, hiểu biết về bản chất quá trình biến đổi pha trở nên rất cần thiết. Đây là những vật liệu có yêu cầu nghiêm ngặt về kỹ thuật sản xuất. Nguyên liệu chủ yếu là các sản phẩm kỹ thuật, phần nguyên liệu tự nhiên nếu có cũng rất ít, phải qua các giai đoạn gia công, làm sạch để đảm bảo ổn định thành phần, tính chất sao cho đáp ứng được những yêu cầu rất cao của sản phẩm về các tính chất kỹ thuật, độ chính xác về hình dạng và kích thước của sản phẩm.

5.1 CÁC SẢN PHẨM HỆ MgO-Al_2O_3-SiO_2

Trên biểu đồ pha hệ ba cấu tử MgO-Al_2O_3-SiO_2, có bốn hợp chất hai cấu tử là:

- Forsterit: $2MgO.SiO_2$
- Enstatit: $MgO.SiO_2$
- Mulit: $3Al_2O_3.2SiO_2$
- Spinel: $MgO.Al_2O_3$

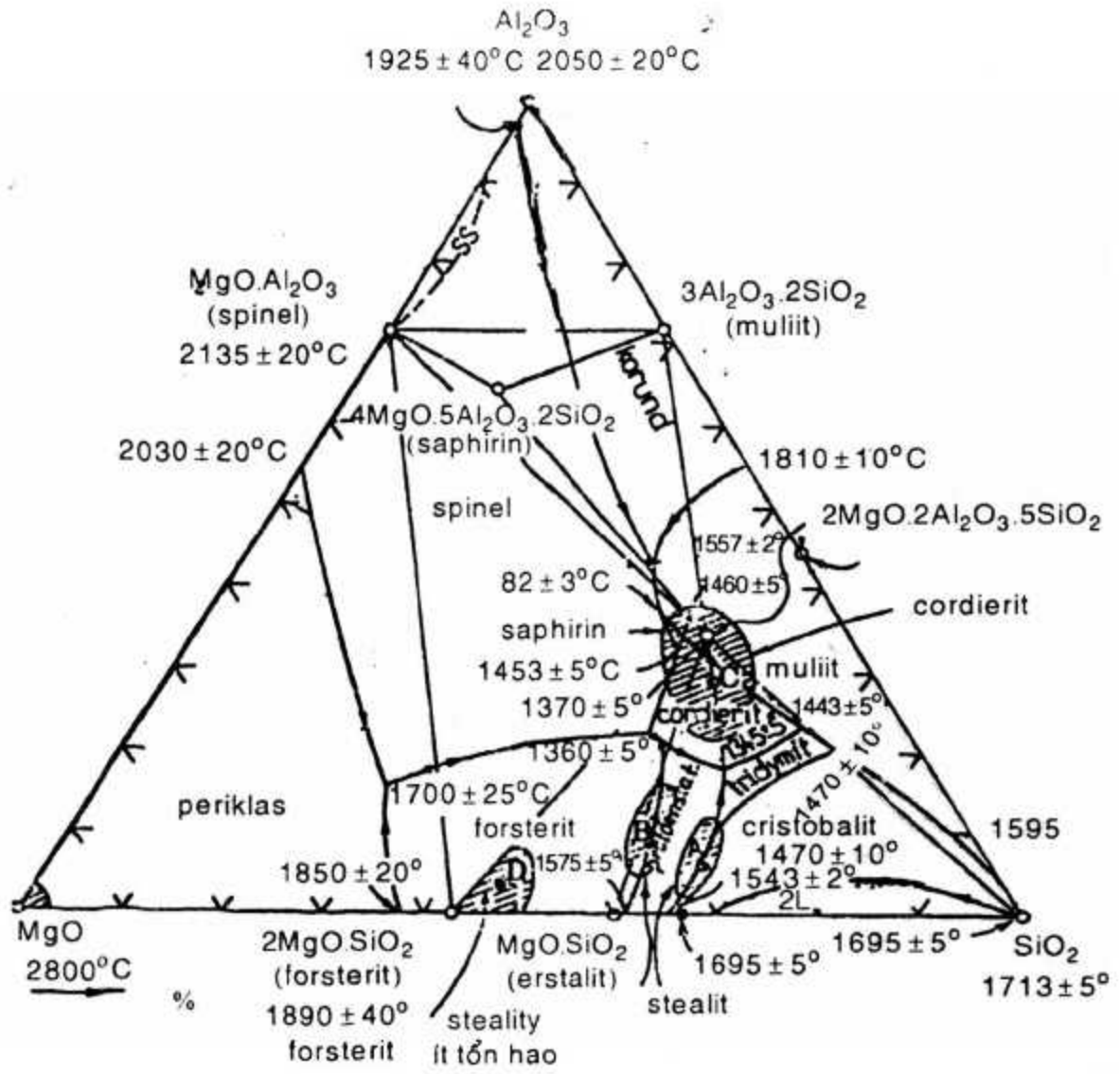
Có hai hợp chất ba cấu tử bị phân hủy khi nóng chảy:

- Cordierit: $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$
- Safirin: $4MgO.5Al_2O_3.2SiO_2$.

Đại diện các sản phẩm gốm sứ trong hệ MgO-Al_2O_3-SiO_2 là các gốm steatit, cordierit và forsterit. Tên các vật liệu được gọi theo tên theo pha tinh thể chính trong thành phần vật liệu. Đây là các vật liệu chủ yếu dùng trong kỹ thuật điện tử và một số loại VLCL. Ngoài ra do có độ bền cơ cao, bền hóa, bền nhiệt chúng còn có nhiều ứng dụng quan trọng trong các lĩnh vực khác, đặc biệt là các vật liệu chịu lửa.

Gốm steatit có độ bền cơ rất cao và hệ số tổn thất điện môi thấp, được dùng trong kỹ thuật cao tần.

Gốm cordierit có hệ số dãn nở nhiệt rất thấp ($\alpha \approx 15.10^{-4}K^{-1}$), khả năng chống sốc điện tốt và đảm bảo kích thước linh kiện khi nhiệt độ thay đổi.



Hình 5.1 *Biểu đồ pha hệ MgO-Al_2O_3-SiO_2*

Gốm forsterit đảm bảo môi trường chân không kín, tổn thất điện môi thấp ngay ở tần số cao. Do có hệ số dãn nở nhiệt cao nên được dùng nối ráp với các bộ phận kim loại trong kỹ thuật điện tử chân không.

Nguyên liệu chính là đất sét, hoạt thạch và manhezit ($MgCO_3$). Các nguyên liệu đất sét và hoạt thạch có tính dẻo, do đó khá dễ tạo hình. Sản phẩm đòi hỏi có chất lượng ổn định, đặc biệt khi dùng cho các sản phẩm kỹ thuật điện.

Khi sấy hoạt thạch dễ bị biến dạng, do đó phối liệu không có nước thường được nén thành tấm khô, có độ co khi nung rất thấp, dễ ổn định hình dạng. Hoạt thạch dễ tạo hiệu ứng dị hướng khi nén (do có cấu trúc tấm), khi nung sẽ bị co không đều, cần phải nung nóng hoạt thạch trước khi tạo hình để loại trừ hiệu ứng này.

5.1.1 Gốm steatit

Trên biểu đồ pha hệ MgO-Al_2O_3-SiO_2 ta thấy điểm biểu diễn thành phần của gốm steatit (miền gạch chéo chứa điểm A, H.5.1), nằm ngoài trường tinh thể của nó. Hợp chất hai cấu tử nằm ngay trên đường giới hạn MgO-SiO_2. Để có thành phần tối đa steatit, thành phần nguyên liệu tốt nhất chính là hoạt thạch cùng với MgO tinh khiết, nhưng phương án này không thể dùng trong thực tế, vì khi nung sản phẩm dễ nứt vỡ trong quá trình làm lạnh.

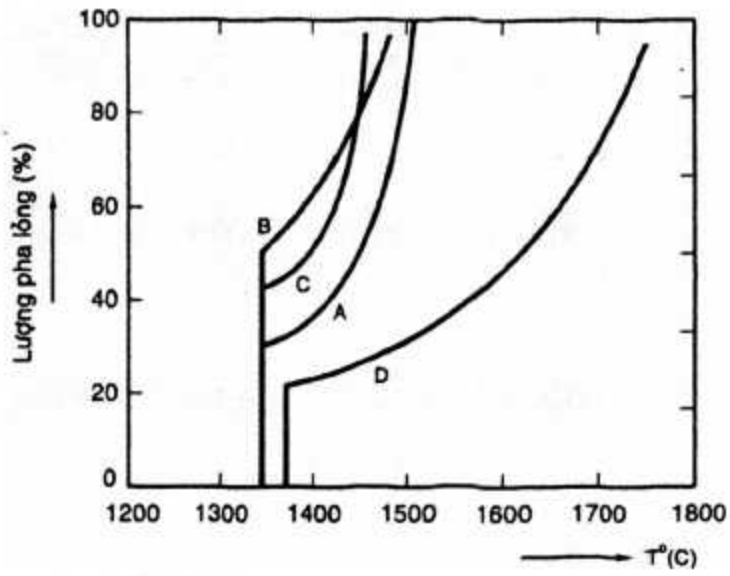
Khi nung gốm steatit, dễ tạo thành tinh thể protoenstatit là tinh thể không bền trong khoảng nhiệt độ nung. Khi làm lạnh lại tạo tinh thể klinoenstatit kèm theo biến đổi thể tích gây nứt vỡ sản phẩm. Để ngăn cản quá trình biến đổi này, trong sản phẩm cần có mặt pha thủy tinh.

Sự tồn tại của pha thủy tinh với thành phần thích hợp (thường hình thành từ nguyên liệu chứa đất sét, hoặc chứa BaO là tốt nhất), sẽ có tác dụng:

- Ngăn sự phát triển pha tinh thể klinoenstatit, sao cho klinoenstatit chỉ tạo những tinh thể nhỏ mịn.
- Ngăn cản biến đổi thể tích của tinh thể klinoenstatit.
- Mở rộng khoảng kết khối của vật liệu, vốn có khoảng kết khối rất hẹp.

Thành phần pha thủy tinh trong sản phẩm gốm steatit làm giảm một số tính chất điện khác. Vì vậy, với các loại steatit ít tổn hao, lại phải hạn chế sự có mặt của pha thủy tinh.

Hoạt thạch có điểm biểu diễn thành phần ngay gần điểm eutecti 1545°C (H.5.2). Như vậy, thành phần pha lỏng khi nung nguyên liệu có chứa hoạt thạch sẽ rất nhiều, dễ gây biến dạng sản phẩm. Phải lựa chọn thành phần đất sét - hoạt thạch thích hợp sao cho pha lỏng xuất hiện với lượng vừa phải không làm biến dạng sản phẩm khi kết khối, đồng thời đảm bảo ngăn cản sự biến đổi protoenstatit thành klinoenstatit.



Hình 5.2 *Lượng pha lỏng cân bằng cho thành phần A, B, C, D (H.5.1)*

Từ biểu đồ pha, có thể tính toán được thành phần pha lỏng khi cân bằng. Khi ứng dụng, cần xác định rõ điều kiện giả thiết về sự cân bằng pha. Như đã biết, trong thực tế các phản ứng pha rắn trong quá trình hình thành vật liệu gốm thường không đạt tới cân bằng. Trong trường hợp đang xét, thực nghiệm chỉ ra rằng với hệ hoạt thạch - đất sét nghiền rất mịn, những dự đoán trên cơ sở hệ cân bằng tỏ ra khá phù hợp. Sự có mặt tạp chất có thể làm giảm nhiệt độ xuất hiện pha lỏng, làm rộng khoảng kết khối, nhất là khi dùng tràng thạch trong nguyên liệu. Thành phần pha khi nung cũng tương tự thành phần pha trong sản phẩm, trong đó pha lỏng sẽ là pha thủy tinh. Pha tinh thể chủ yếu sẽ là các tinh thể protoenstatit dạng hạt mịn phân bố trong pha thủy tinh, khi làm lạnh khó biến đổi thành phần do độ nhớt pha lỏng đủ lớn, ngăn cản quá trình biến đổi.

So sánh vi cấu trúc gốm steatit với sứ cứng, cấu trúc steatit mịn và đồng đều hơn. Các tinh thể có kích thước lớn là không mong đợi trong gốm steatit..

Gốm steatit sau một thời gian sử dụng có thể bị giảm độ bền do quá trình biến đổi thù hình protoenstatit thành klinoenstatit ngay ở nhiệt độ thường. Hiệu ứng này được giới hạn bởi cấu trúc mịn của hạt và pha thủy tinh như đã phân tích ở trên, hoặc dùng chất ổn định khoáng, ví dụ MnO. Khi làm lạnh nhanh hiệu ứng biến đổi thù hình xảy ra với tốc độ lớn hơn khi làm lạnh chậm.

5.1.2 Gốm cordierit $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$

Khoáng cordierit là khoáng có hệ số dãn nở nhiệt đặc biệt nhỏ ($\alpha \approx 15.10^{-7}K^{-1}$ trong khoảng nhiệt độ 20 ÷ 300°C) và đây là khoáng chính trong thành phần của gốm cordierit.

Thành phần pha biến đổi khi nung là vấn đề đặc biệt cần lưu tâm do khoảng kết khối rất hẹp. Có thể gặp ở đây những mẫu hoàn toàn không kết khối hoặc hoàn toàn bị chảy lỏng chỉ cách nhau vài độ. Nguyên liệu thường dùng là hoạt thạch, đất sét chịu lửa và Al_2O_3. Đôi khi tràng thạch và ZrO_2 được dùng thêm để mở rộng khoảng kết khối. Nhưng cũng như trường hợp trên, tràng thạch tạo pha thủy tinh, làm giảm các tính chất điện.

Khoáng chính là cordierit (80%) phân bố trong pha thủy tinh. Ngoài ra có các khoáng mulit, spinel, cristobalit, forsterit, enstatit

tùy theo thành phần nguyên liệu ban đầu. Thành phần phối liệu thích hợp có thể tạo lớp men tự tạo trên bề mặt sản phẩm khi nung. Nhiệt độ nung 1300 ÷ 1410°C.

Gốm cordierit kết khối rất bền nhiệt, thường dùng làm linh kiện trong kỹ thuật điện tử, có tính cách điện cũng như độ bền cơ rất cao khi nhiệt độ biến đổi đột ngột. Vật liệu xốp dùng làm các bảng mang điện trở trong các lò điện, chất mang xúc tác xử lý khói bụi trong các ống xả động cơ đốt trong, ống khói lò đốt rác...

5.1.3 Gốm forsterit

Forsterit là khoáng có nhiệt độ nóng chảy rất cao (1890°C). Đây là khoáng chính trong các sản phẩm VLCL forsterit cũng như gốm forsterit. Các VLCL với cấu trúc hạt rất thô, còn forsterit dùng trong công nghiệp điện tử là loại có cấu trúc hạt rất mịn. Nguyên liệu chính là hoạt thạch, đất sét, hoặc $MgCO_3$ để điều chỉnh tỷ lệ MgO : SiO_2 thích hợp. Công nghệ sản xuất tương tự như trên, các chất trợ dung có thể là $MgCl_2$, borax $Na_2B_4O_7.10H_2O$ hoặc $BaCO_3$... CaO và Al_2O_3 là tạp chất không mong muốn, do tạo hợp chất dễ chảy montiselit ($CaO.MgO.SiO_2$) và cordierit.

Gốm forsterit (miền gạch chéo chứa điểm D (H.5.1) được coi là không khó nung như hai trường hợp trên do forsterit không bị biến đổi thù hình khi nung. Ở 1360 ÷ 1450°C, trong môi trường oxy hóa hợp chất chảy eutecti tạo thành. Lượng pha lỏng biến đổi theo nhiệt độ tương đối ít. Tỷ lệ phối liệu thường hiệu chỉnh hướng về phía SiO_2 nhằm giảm nhiệt độ tạo pha lỏng khi nung.

Bảng 5.1 *Thành phần phối liệu của một số loại gốm hệ MgO-Al_2O_3-SiO_2*

Nguyên liệu	Thành phần (%)					
	Steatit		Steatit ít tổn hao		Cordierit	
Hoạt thạch	85	84	75	55	20	43
Đất sét	–	–	15	13,5	41	35
Tràng thạch	7	–	–	–	14	–
$BaCO_3$	–	8	8	9	–	–
Manhezit	–	–	–	6	–	–
Chất khác	–	–	$CaCO_3$	Mảnh	silimanhit	Al_2O_3

5.2 GỐM LITI (Li_2O)

Là các vật liệu gốm trên cơ sở hệ Li_2O-Al_2O_3-SiO_2. Trong hệ, một số khoáng có ý nghĩa kỹ thuật là:

Eucriptit $Li_2O.Al_2O_3.2SiO_2$
Spodument $Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$
Petalit $Li_2O.Al_2O_3.8SiO_2$
Amblygonite $LiAl(PO_4)(OH)$
Keatit SiO_2

Nguyên liệu thường từ Li_2CO_3, đất sét, cát, tràng thạch liti tự nhiên và Al_2O_3.

Đặc trưng lớn nhất của nhóm vật liệu trên cơ sở hệ Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 là hệ số dãn nở nhiệt của chúng rất thấp, thậm chí âm tùy theo sự biến đổi thù hình và thành phần pha. Vì vậy, các vật liệu loại này rất bền nhiệt (có thể chịu được thay đổi nhiệt độ đột ngột giữa 1090 và 190°C tới 100 lần). Với các vật liệu trên cơ sở hệ này, có thể chế tạo những dụng cụ mà kích thước của chúng hầu như không biến đổi theo nhiệt độ. Các dụng cụ nấu bếp là sản phẩm dân dụng phổ biến của gốm hệ này. Ngoài ra, tác dụng xúc tác của gốm liti cũng dược quan tâm trong kỹ thuật.

Ví dụ: Petalit dạng α có hệ số dãn nở nhiệt là $3.10^{-7}/°C$ trong khoảng 20 ÷ 1200°C.

Spodument dạng β có hệ số dãn nở nhiệt là $+9.10^{-7}/°C$.

Eucriptit dạng β là $-176.10^{-7}/°C$ (âm) theo trục z, theo hướng trục x, y là $+82,1/°C$.

Khoảng kết khối của những vật liệu trên hệ cơ sở này là rất hẹp (chỉ một vài độ). Để có vật liệu với hệ số dãn nở nhỏ, không nhất thiết phải nung kết khối hoàn toàn.

Do dễ tạo dung dịch rắn và dễ kết tinh lại, hệ Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 có ứng dụng lớn để chế tạo các vật liệu gốm thủy tinh (xitan). Các vật liệu gốm thủy tinh hệ này có nhiệt độ nấu chảy thấp, dễ nấu, dễ tạo hình bằng phương pháp đúc rót. Sản phẩm sau đó được gia nhiệt theo chế độ thích hợp làm kết tinh đồng đều toàn khối, có đủ độ bền cơ và các tính chất cần thiết khác. Các sản phẩm gốm thủy tinh kết hợp được ưu điểm của vật liệu thủy tinh là không có lỗ xốp với sản phẩm gốm có cấu trúc pha đa tinh thể đồng đều và công nghệ tương đối đơn giản.

***Bảng 5.2** Tính chất của một số loại gốm sứ kỹ thuật*

Tên sứ / Tính chất	Sứ	Steatit	Steatit ít tổn hao	Gốm forsterit	Cordierit	Rutil (> 80% TiO_2)	Al_2O_3 kết khối	ZrO_2 kết khối
Khối lượng ($g.cm^{-3}$)	2,3 ÷ 2,5	2,6 ÷ 2,8	2,6 ÷ 2,8	2,7 ÷ 2,9	2,4 ÷ 2,6	3,5 ÷ 3,9	3,8 ÷ 3,96	5,3
Độ hút nước (%)	0	0	0	0	0	0	0	0
Bền cơ (kG/cm^2)								
Kéo	250 ÷ 400	500 ÷ 800	55 ÷ 95	55 ÷ 70	250 ÷ 350	300 ÷ 800	1000 ÷ 2500	1500
Uốn	400 ÷ 900	1200 ÷ 1400	1200 ÷ 1600	1200 ÷ 1400	500 ÷ 850	900 ÷ 1500	1500 ÷ 4000	-
Nén	3000 ÷ 5500	8500 ÷ 9500	9000 ÷ 10000	4000 ÷ 7000	-	3000 ÷ 9000	10000 ÷ 30000	20000
$\alpha.10^7(K^{-1})$ 20-100^{0}C	35 ÷ 45	60 ÷ 90	60 ÷ 80	110 20 ÷ 700^{0}C	10 ÷ 20	60 ÷ 80	76 0 ÷ 500^{0}C	90
λ ($Wm^{-1}K^{-1}$) 20-100^{0}C	1,2 ÷ 1,6	2,3 ÷ 2,8	2,3 ÷ 2,8	3,4	2,0 ÷ 2,6	3,1 ÷ 4,1	10	2,0
Bền điện kV/mm	25 ÷ 60	20 ÷ 30	30 ÷ 40	30	> 20	> 10	20 ÷ 50	-
$tg\delta.10^4$ (ở 20^{0}C)								
50Hz	170 ÷ 250	20 ÷ 30	10 ÷ 15	14	200	-	-	-
1MHz	60 ÷ 120	15 ÷ 25	3 ÷ 15	4	40 ÷ 100	3 ÷ 8	6	-
$\rho(\Omega cm)$								
100^{0}C	$10^8 \div 10^{12}$	10^{12}	10^{13}	10^{14}	10^{12}	$10^{12} \div 10^{13}$	-	10^5
600^{0}C	$10^3 \div 10^5$	$10^4 \div 10^6$	$10^6 \div 10^8$	10^8-10^9	10^8	$10^5 \div 10^7$	$10^7 \div 10^{10}$	10^3
ε (50Hz)	6	6	6	6,4	5	60 ÷ 100	10	-
Độ chịu lửa (°C)	1100	1100	-	-	-	-	1800	2300

5.3 GỐM TRÊN CƠ SỞ TiO_2 VÀ TITANAT

Vật liệu nhóm này dùng làm các loại tụ điện dựa trên tính chất điện môi của các khoáng trên cơ sở TiO_2 như sứ rutil và các hợp chất của nó (titanat).

Các dụng cụ làm tụ điện cần có những đặc tính như sau:

- Hằng số điện môi cao, là điều kiện quan trọng để có thể làm giảm kích thước tụ.
- Tổn thất điện môi thấp ngay cả khi tần số cao.
- Hằng số điện môi ổn định với nhiệt độ biến đổi, hoặc bằng không (với các tụ dung lượng lớn không phụ thuộc vào nhiệt độ), hoặc có thể chọn giá trị âm hoặc dương.

Nguyên nhân tổn thất điện môi cao do dễ phân cực điện môi trong điện trường. Theo đặc tính phân cực, có thể chia tụ và các chất điện môi thành hai nhóm:

Tuyến tính: hằng số điện môi không phụ thuộc vào điện áp ($\varepsilon = 10 \div 300$) và phụ thuộc gần như tuyến tính với biến đổi nhiệt độ.

Phi tuyến (điện môi sắt từ): với hằng số điện môi cao, phụ thuộc phức tạp vào biến đổi nhiệt độ và điện áp.

Vật liệu thông thường có $\varepsilon \approx 10$, (gốm liti có $\varepsilon = 6$). Gốm rutil có $\varepsilon = 80 \div 170$, tùy thuộc sự định hướng của pha tinh thể trong vật liệu. Gốm rutil đa tinh thể có $\varepsilon = 105$. Trong thực tế, do lẫn tạp chất hoặc bọt khí, giá trị này giảm đi một chút.

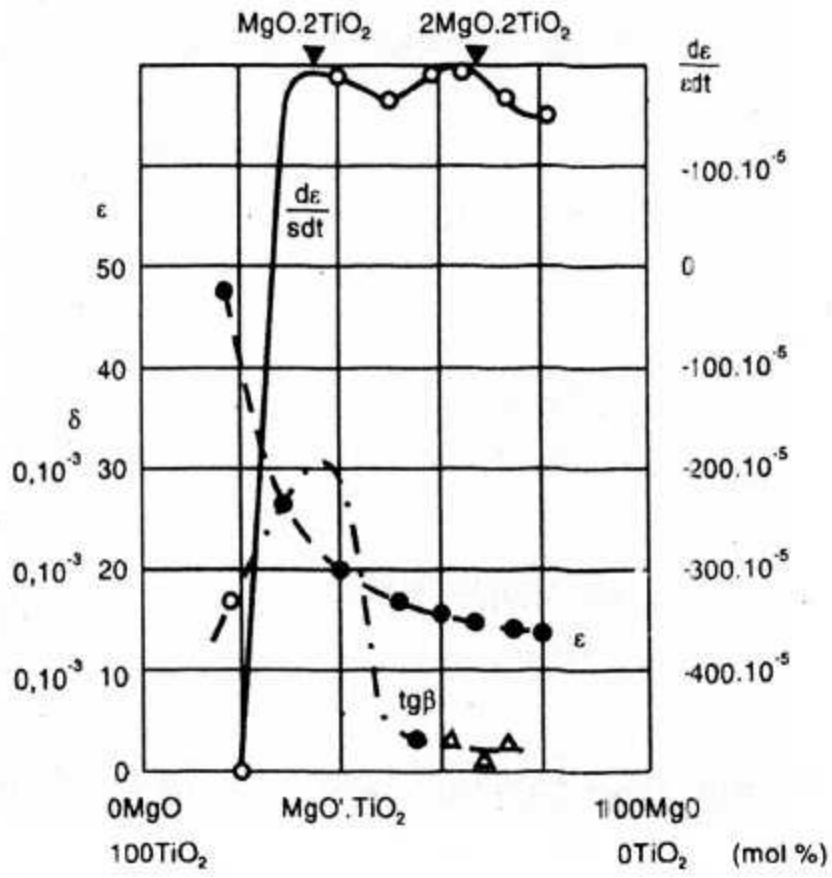
5.3.1 Rutil

Hỗn hợp nguyên liệu để sản xuất gốm rutil chứa khoảng 80 $\div$100% TiO_2 ở dạng anatas hoặc rutil trộn với chất tạo dẻo, tạo hình rồi nung. Ở nhiệt độ khoảng 900°C, anatas chuyển thành dạng rutil bền. Quá trình biến đổi thù hình kèm theo biến đổi thể tích đáng kể (3,9 thành 4,25$g.cm^{-3}$), dễ làm nứt vỡ sản phẩm. Trong sản phẩm kết khối, dạng khoáng bền là rutil.

Chất tạo dẻo và đồng thời làm giảm nhiệt độ nung là bentonite hoặc đất sét (khoảng 5%). Sản phẩm được nung tới kết khối hoàn toàn trong môi trường oxy hóa. Cần phải hạ nhiệt độ nung do TiO_2 dễ bị mất oxy ở 1400°C tạo Ti^{4+}. Để tạo cân bằng điện tích, trong cấu trúc có những electron tự do làm tăng tổn thất điện môi. Hiệu ứng này giảm, nếu Ti^{4+} được thế một phần bởi các ion có điện tích thấp, ví dụ Al^{3+}. Ngược lại, trong trường hợp bị thế

bởi những ion có điện tích cao hơn, ví dụ Sb^{5+}, vật liệu có tính bán dẫn, không đảm bảo vai trò điện môi. Phụ gia khác thường dùng là ZrO_2 và là tác nhân giảm sự phát triển kích thước hạt TiO_2. MnO_2 có tác dụng tương tự như ZrO_2 nhưng làm điện trở giảm và tổn thất điện môi tăng do tăng lượng sai sót trong ô mạng tinh thể.

Hằng số điện môi của các gốm rutil công nghiệp thông thường trong khoảng 60 ÷ 85. Vật liệu có hệ số dãn nở nhiệt âm, trong một số trường hợp gây khó khăn khi sử dụng. Vì vậy, phải dùng những phụ gia như MgO, BaO làm tăng hệ số dãn nở nhiệt của vật liệu. Các phụ gia phản ứng tạo các titanat làm giảm hằng số điện môi (H.5.3). Trên hình 5.3 ta thấy tồn tại ba hợp chất của MgO và TiO_2 là $MgO.2TiO_2$, $MgO.TiO_2$, $2MgO.TiO_2$ và ảnh hưởng của chúng tới các tính chất điện môi của vật liệu.



Hình 5.3 *Những tính chất điện môi của vật liệu hệ MgO-TiO_2*

Các sản phẩm công nghiệp thường là $2MgO.TiO_2$ có hằng số điện môi tương đối thấp và ít biến đổi theo nhiệt độ ($d\varepsilon/\varepsilon dT$ dương và tương đối nhỏ).

5.3.2 Titanat canxi $CaTiO_3$

Là hợp chất tương đối phổ biến của CaO và TiO_2. Trong tự nhiên tồn tại dưới dạng khoáng perovskit. Khoáng perovskit có dạng ô mạng tinh thể lập phương. Nhiều vật liệu có cấu trúc perovskit mang tính chất đặc trưng cho hiện tượng từ trễ trên điểm Curie, trong khi chính $CaTiO_3$ không có tính chất này. Tinh thể perovskit lý tưởng có mạng lập phương tâm mặt tạo nên bởi các ion Ca^{2+} và O^{2-}. Các ion Ti^{4+} nằm ở vị trí xen giữa các lỗ trống bát diện.

Xét theo quan điểm hình học tinh thể, các ion có kích thước lớn như Ba^{2+} và Pb^{2+} sẽ làm tăng kích thước ô mạng cơ sở và dưới

nhiệt độ Curie làm ô mạng chuyển thành dạng đối xứng bốn phương. Ion Ti^{4+} dịch chuyển từ vị trí trung tâm vào ô mạng, do đó xuất hiện dipol vĩnh cửu. Ở nhiệt độ trên nhiệt độ Curie (120°C) cấu trúc $CaTiO_3$ là lập phương, còn dưới đó là bốn phương.

$CaTiO_3$ có hằng số điện môi khoảng 150 và bị giảm mạnh khi nhiệt độ tăng. Để khắc phục hiện tượng này, thêm các phụ gia tạo các hợp chất $MgTiO_3$-$CaTiO_3$, $CaSnO_3$-$CaTiO_3$ và $CaZrO_3$-$CaTiO_3$. Những hợp chất này, đặc biệt là $MgTiO_3$-$CaTiO_3$ có hằng số điện môi tăng theo nhiệt độ.

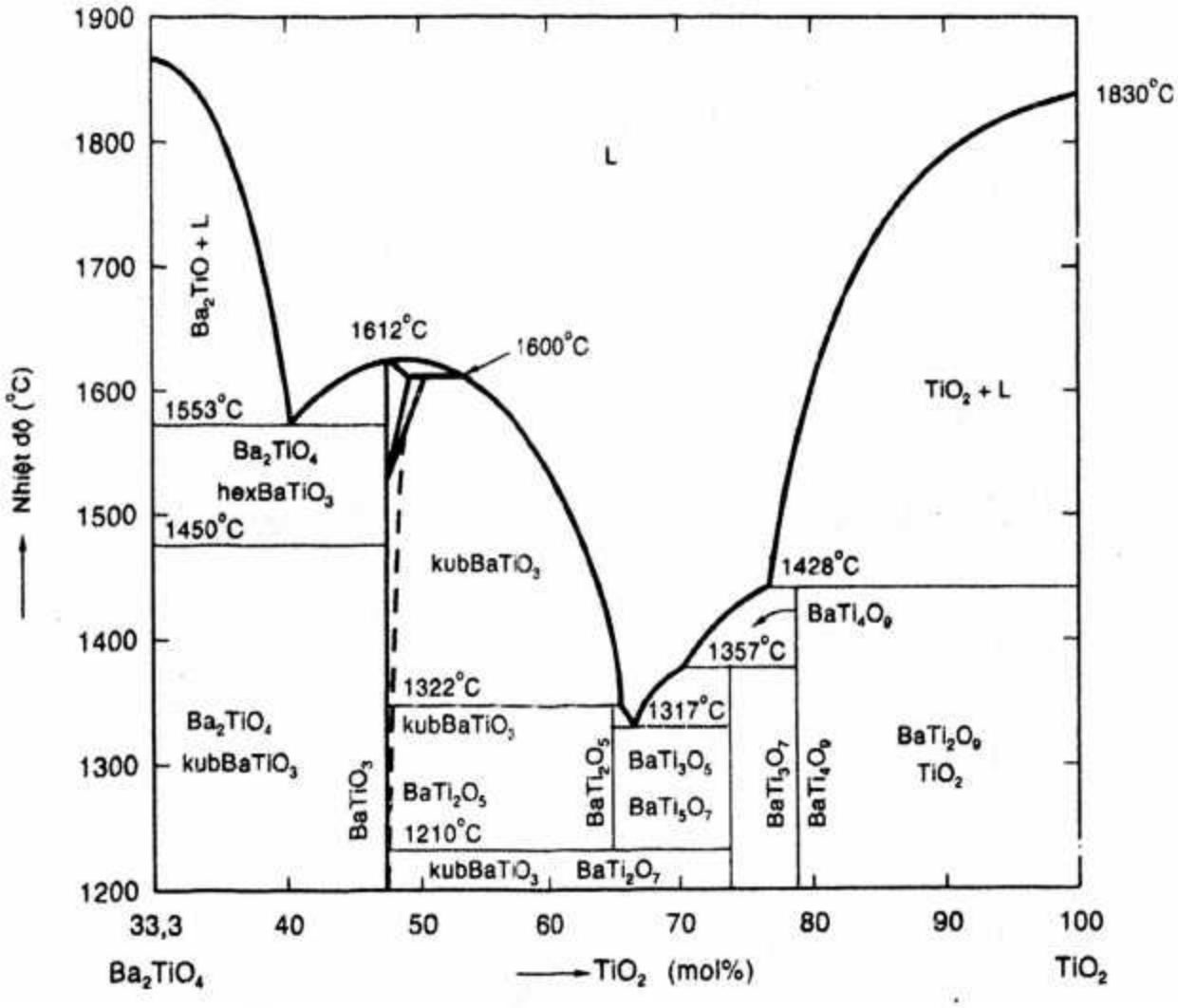
Các chất có cấu trúc perovskit có tính từ trễ có thể kể thêm: $KNbO_3$, $KTaO_3$, $LaGaO_3$...

Một số chất có tính từ trễ nhưng không có cấu trúc perovskit là: $Cd_2Nb_2O_7$, $LiTaO_3$, WO_3...

5.3.3 Các Titanat Bari

5.3.3.1 Các hợp chất trong hệ BaO-TiO_2

Trong hệ BaO-TiO_2 (H.5.4) tồn tại năm hợp chất, trong đó có ba hợp chất khi nóng chảy bị phân hủy. Điểm eutecti thấp nhất là 1317°C. Trong kỹ thuật, có ứng dụng phổ biến nhất là $BaTiO_3$ và $BaTi_4O_9$.



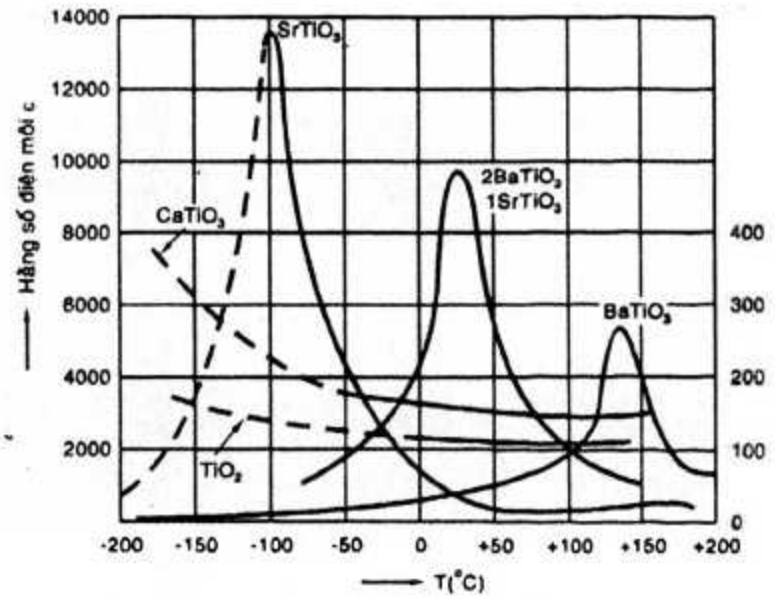
***Hình 5.4** Biểu đồ pha hệ BaO-TiO_2*

$BaTiO_3$ là hợp chất cơ bản của nhóm vật liệu có tính điện môi trễ (ngoài ra có thể kể tới $PbTiO_3$). $BaTiO_3$ có hằng số điện môi rất lớn, khoảng 12000. Hằng số điện môi và sự phụ thuộc vào nhiệt độ của nó tùy thuộc dạng thù hình và thành phần dung dịch rắn trong một giới hạn rất rộng. Các ion Ba^{2+} có thể được thay thế đồng hình bởi các ion như Pb^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+} mà vẫn giữ được ô mạng cấu trúc và các tính chất điện. Tương tự như vậy, các ion Ti^{4+} có thể được thay thế đồng hình bởi Sn^{4+}, Hf^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+} và Th^{4+}. Tính chất trễ của các vật liệu cũng chỉ tồn tại trong một khoảng nhiệt độ nhất định, dưới nhiệt độ Curie. Với $BaTiO_3$, nhiệt độ Curie là 120°C. Đó cũng là nhiệt độ tương ứng với nhiệt độ biến đổi thù hình, chuyển từ dạng bốn phương thành dạng lập phương. Dãy biến đổi thù hình của $BaTiO_3$ như sau:

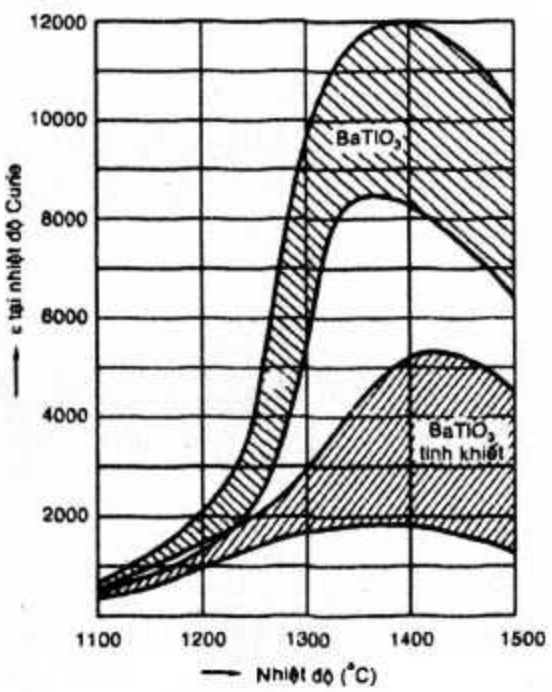
Ba nghiêng $\xrightarrow{-90°C}$ Trực thoi $\xrightarrow{+5°C}$ Bốn phương $\xrightarrow{+120°C}$

Lập phương $\xrightarrow{+1480°C}$ Lục phương

Tính chất trễ có ở tất cả các dạng thù hình ở nhiệt độ thấp. Trên hình 5.5 chỉ ra sự phụ thuộc hằng số điện môi vào nhiệt độ có giá trị cực đại ở nhiệt độ Curie (120°C).



Hình 5.6 *Sự phụ thuộc hằng số điện môi nhiệt độ của một số vật liệu gốm*



Hình 5.6 *Ảnh hưởng của nhiệt độ nung tới hằng số điện môi của $BaTiO_3$ ở điểm Curie*

Các tính chất của $BaTiO_3$ như hằng số điện môi cao, sự phụ thuộc vào nhiệt độ và hiệu ứng trễ được giải thích bởi mômen lưỡng cực ô mạng và sự tồn tại cấu trúc vùng vi mô (domen). Mômen chỉ tồn tại trong một giới hạn xác định với sự định hướng lưỡng cực

điện thích hợp, mômen lưỡng cực tổng được định hướng một cách ngẫu nhiên. Các doment tồn tại một cách tự phát dưới nhiệt độ Curie. Các tính chất của vật liệu phụ thuộc rất nhiều vào độ tinh khiết của nguyên liệu ban đầu và nhiệt độ nung kết khối (H.5.6).

5.3.3.2 Sản xuất $BaTiO_3$

Sản xuất $BaTiO_3$ từ BaO và TiO_2 tinh khiết

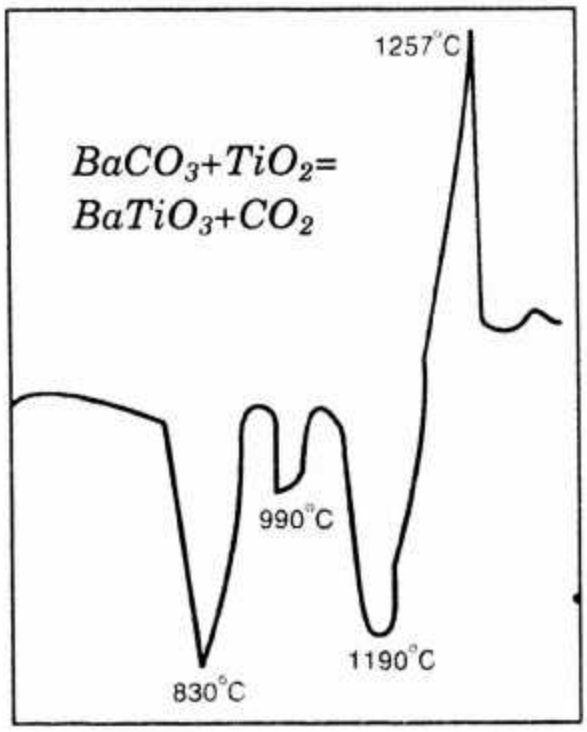
Ban đầu tổng hợp BaO và TiO_2 riêng biệt. Sau đó, phối liệu theo hệ số tỷ lượng và nung ở nhiệt độ 1100 ÷ 1300°C. Bán san phẩm trên được nghiền mịn, trộn với các chất tạo dẻo hữu cơ để tạo hình và nung cho tới kết khối trong môi trường oxy hóa ở nhiệt độ 1400°C.

Tổng hợp $BaTiO_3$ từ $BaCO_3$

Phương trình phản ứng như sau:

$$BaCO_3 + TiO_2 = BaTiO_3 + CO_2$$

Trong thực tế, phản ứng xảy ra phức tạp hơn nhiều. Có nhiều hợp chất trung gian hình thành trong quá trình phản ứng. Trên đường cong phân tích nhiệt vi sai (DTA) có thể thấy những hiệu ứng nhiệt của quá trình (H.5.7). Để làm rõ hơn những sản phẩm tạo thành, tiến hành phân tích cấu trúc Rơnghen. Do sản phẩm phản ứng có sinh khí nên môi trường và áp suất sẽ có ảnh hưởng rất lớn tới quá trình phản ứng (H.5.8).



***Hình 5.7** Đường cong DTA của phản ứng $BaCO_3$+TiO_2*

Trên hình 5.7, hai hiệu ứng thu nhiệt ban đầu xảy ra ở 830°C và 990°C tương ứng với quá trình biến đổi thù hình của $BaCO_3$. Hiệu ứng thu nhiệt ở 1190°C tương ứng với sự phân hủy $BaCO_3$ đồng thời tạo hai hợp chất $BaTiO_3$ và Ba_2TiO_4. Hiệu ứng tỏa nhiệt ở 1257°C ứng với quá trình tạo $BaTiO_3$ cuối cùng. Người ta cũng tìm thấy dấu vết các sản phẩm trung gian $BaTi_3O_7$ và $BaTi_4O_9$. Cơ chế phản ứng có thể chia thành những giai đoạn như sau (Mangel và Doskotril-1969):

1- Xuất hiện lớp $BaTiO_3$.

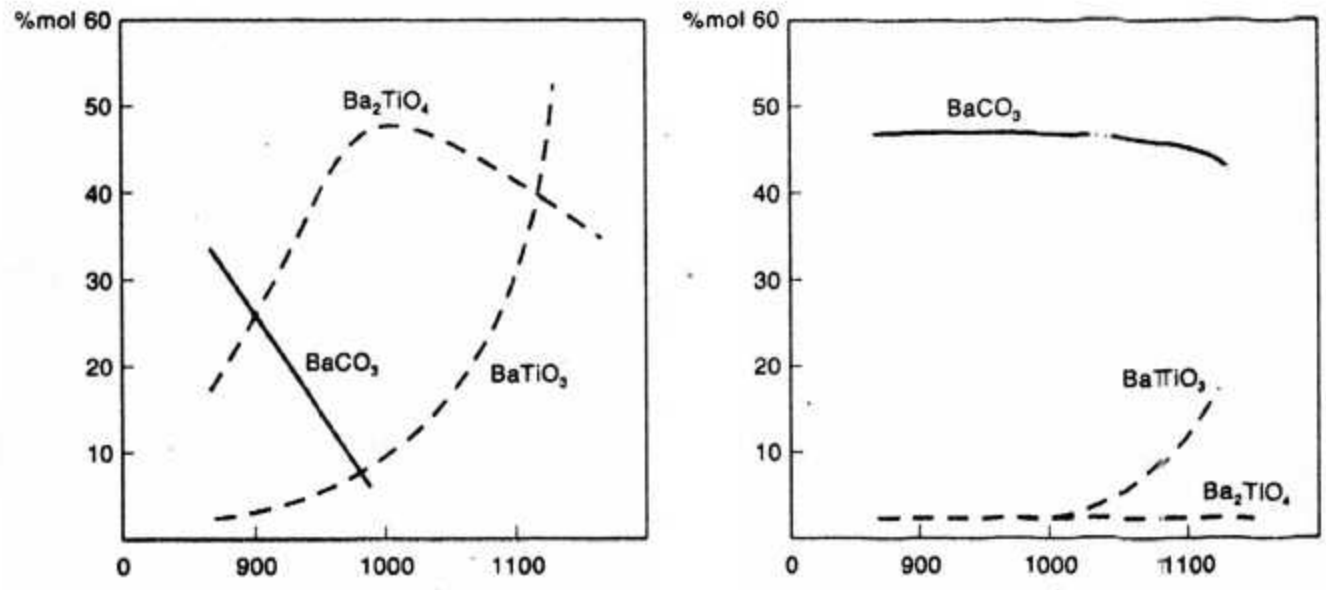
2- Xuất hiện Ba_2TiO_4 do khuếch tán BaO.

3- Phản ứng Ba_2TiO_4 với TiO_2 thành $BaTiO_3$.

Hỗn hợp đương lượng trên thực tế phản ứng hết thành $BaTiO_3$ ở 1100°C.

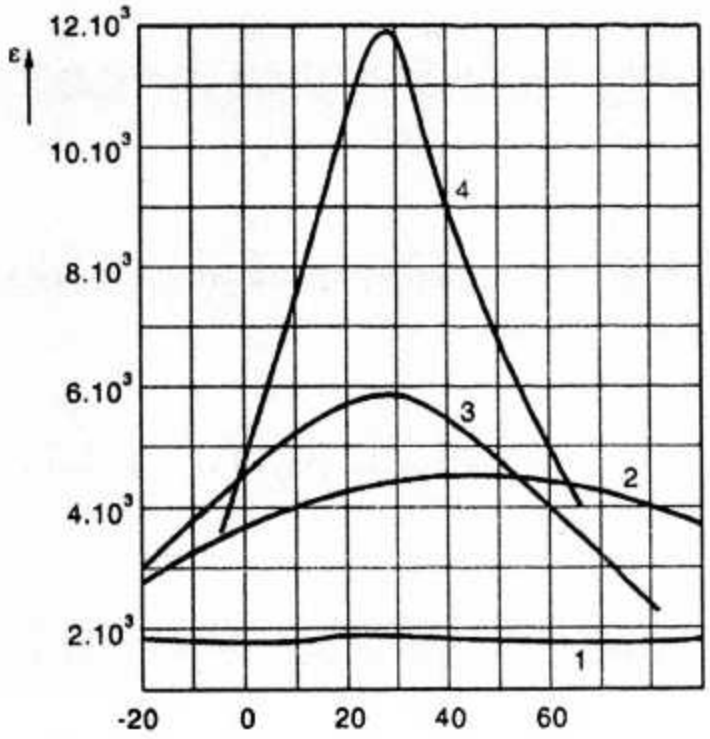
Động học phản ứng có thể mô tả bởi phương trình (Pospísil và Frýdl-1968): $\Delta l/l_o = kt^n$

Trong miền nhiệt độ thấp quá trình điều khiển là khuếch tán thể tích các ô trống; ở miền nhiệt độ cao cơ chế biến đổi, quá trình là khuếch tán bề mặt.



Hình 5.8 *Quá trình phản ứng $BaCO_3$ và TiO_2 trong môi trường*
a) Không khí; b) Trong khí CO_2

Thực tế, cần điều chỉnh được tính chất điện môi của vật liệu. Phân tích đường cong ε - T (H.5.9), ta thấy các đường cong có dạng như dãn ở đỉnh maximum hoặc như bị co lại theo nhiệt độ, nghĩa là mức độ phụ thuộc trong những khoảng khác nhau không giống nhau.



1- $(Ba_{0,93}Ca_{0,93}Pb_{0,02}Bi_{0,02})(Ti_{0,93}Sn_{0,97})O_3$
2- $(Ba_{0,95}Ca_{0,02}Mg_{0,03})(Ti_{0,90}Zr_{0,10})O_3$
3- $(Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Ti_{0,85}Zr_{0,09}Sn_{0,06})O_3$
4- $(Ba_{0,88}Sr_{0,05}Ca_{0,06})(Ti_{0,89}Sn_{0,11})O_3$

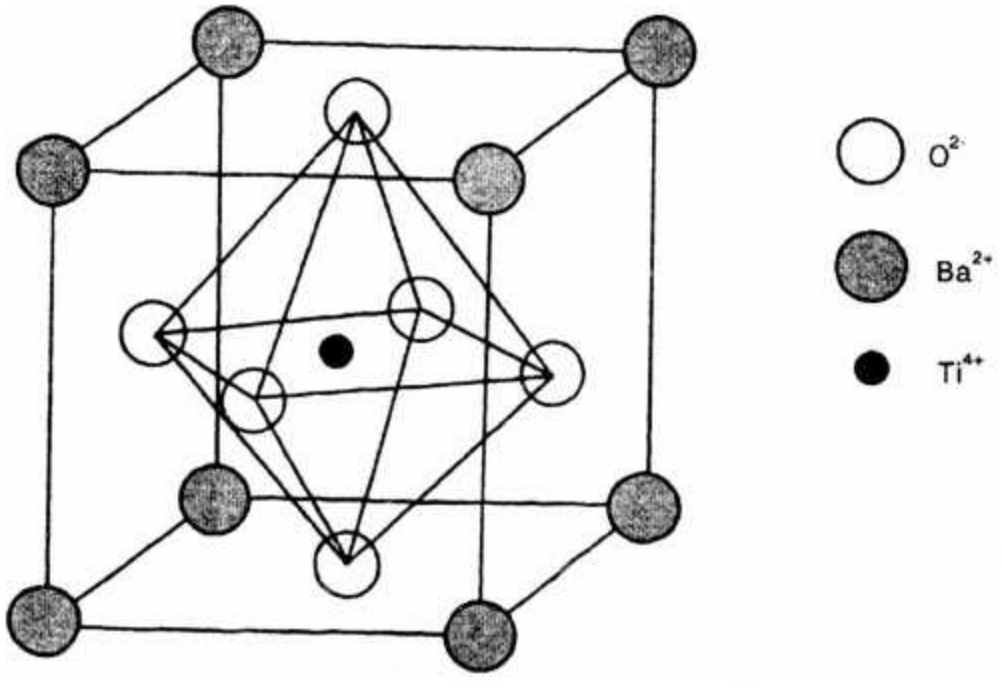
Hình 5.9 *Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hằng số điện môi*

Để có dạng đường cong như bị co lại (tạo cực trị của ε ở khoảng nhiệt độ nhất định, người ta cho thêm các phụ gia như: $CaTiO_3$, $Bi_2(SnO_3)_3$, $MgZrO_3$.

Cũng có thể dùng cả hai dạng phụ gia điều chỉnh đồng thời, tùy theo yêu cầu thực tế đòi hỏi.

5.3.3.3 Tụ điện $BaTiO_3$

$BaTiO_3$ tạo nên những tụ điện có kích thước rất nhỏ nhờ hằng số điện môi rất cao. Trong kỹ thuật điện tử, người ta có thể dùng lớp màng cách điện rất mỏng phủ lên bán dẫn $BaTiO_3$. Lớp mỏng này được tạo thành bằng cách gia công nhiệt $BaTiO_3$ trong môi trường khử để tạo bán dẫn $BaTiO_3$, sau đó oxy hóa lại bề mặt. Như vậy sẽ tạo lớp giới hạn giữa hai phần hạt. Tụ điện loại này có thể có dạng tấm phẳng với lớp oxy hóa rất mỏng trên mặt tấm chất dẻo mỏng hoặc là chất điện môi giữa các hạt vật liệu $BaTiO_3$. Bằng kỹ thuật này có thể tạo vật liệu với hằng số điện môi lớn cỡ 10^5.



Hình 5.10 *Ô mạng tinh thể $BaTiO_3$ với cấu trúc perovskit*

Kỹ thuật tương tự có thể thấy khi người ta chế các tụ đơn tinh thể liti bằng cách xếp lần lượt các tấm gốm mỏng liền nhau thành khối sít đặc, tráng hoặc phun một lớp kim loại quý như Pt, rồi nung trong môi trường oxy hóa. Có thể thay tụ có điện cực kim loại quý và điện môi nhiều lớp bằng các vật liệu điện môi trên cơ sở neodim dạng $Pb(Fe_{0,5}Nb_{0,5})O_3$, trong đó các cation được thay thế một phần bởi W, Zn... Các vật liệu này có hằng số điện môi rất cao, nhiệt độ nung tương đối thấp và có thể dùng điện cực nikel hoặc đồng.

5.3.3.4 Gốm áp điện $BaTiO_3$

Áp điện là hiện tượng do tác dụng của điện trường kích thước vật liệu tinh thể thay đổi và ngược lại, khi tác dụng lực cơ học thì trên bề mặt tinh thể xuất hiện những điện tích.

Hiện tượng áp điện có thể giải thích như sau: dưới tác dụng của điện trường, xảy ra hiện tượng phân cực điện môi. Trên bề mặt vật liệu đa tinh thể có mật độ điện tích xác định. Khi có tác dụng cơ học, vật thể bị biến dạng, mật độ điện tích bị thay đổi. Sự biến đổi mật độ điện tích không đều làm xuất hiện những điện tích tự do. Các điện tích tự do tạo hiệu điện thế tỷ lệ thuận với số điện tích tự do và tỷ lệ nghịch với điện dung của tinh thể.

Ngược lại, trong trường hợp đặt một hiệu điện thế lên vật liệu $BaTiO_3$, sẽ xuất hiện hiện tượng cảm ứng. Tương tác giữa hướng của điện áp và hướng do sự phân cực có tác dụng tạo lực cơ học (nén hoặc kéo) làm biến dạng tinh thể. Những biến đổi cơ-điện như vậy được gọi là hiện tượng áp điện.

$BaTiO_3$ và nhiều vật liệu điện trễ khác có tính áp điện. Đấy là hiện tượng có rất nhiều ứng dụng trong cuộc sống. Có thể nêu những ví dụ như các microfon, máy ghi âm, bộ khuếch đại siêu âm, lọc tần số...

Trước kia, chỉ dùng những đơn tinh thể tự nhiên hoặc nhân tạo, ít dùng gốm áp điện. Do gốm có cấu trúc đa tinh thể nên tính áp điện chỉ thể hiện trong miền định hướng ngẫu nhiên nào đó và cũng thường chỉ xuất hiện dưới tác dụng một từ trường ngoài mạnh.

Khi dùng $BaTiO_3$ làm gốm áp điện, phải dùng thêm phụ gia $PbTiO_3$ (titanat chì). $PbTiO_3$ có cấu trúc mạng perovskit. Tại điểm Curie (500°C) chuyển từ dạng lập phương sang bốn phương.

Dạng vật liệu gốm áp điện mới hơn PZT (PbO-ZrO_2-TiO_2) là gốm trên cơ sở dung dịch rắn trong hệ $PbZrO_3$-$PbTiO_3$. Tinh thể $PbZrO_3$-$PbTiO_3$ có tính chất áp điện với ít nhất 3% $PbTiO_3$ trong thành phần.

Vật liệu gốm áp điện trở nên phong phú hơn nhiều khi thay PbO bằng các oxit SrO, BaO, CaO và oxit các nguyên tố hiếm (ví dụ La_2O sẽ tạo PLZT). Sản xuất các gốm áp điện bằng phương pháp ép nóng hoặc tạo hình với pha lỏng.

5.3.3.5 Bán dẫn $BaTiO_3$

$BaTiO_3$ có tính bán dẫn khi có trong thành phần các phụ gia đất hiếm với hàm lượng rất nhỏ, ví dụ 0,2% Gd_2O_3. Khi sản xuất điện môi titanit không được nung trong môi trường khử, tới mức tạo Ti^{4+}. Trong môi trường khử nhẹ, vật liệu có tính bán dẫn. Ví dụ, bán dẫn $2MgO.TiO_2$.

Bảng 5.3 *Tính chất các gốm kỹ thuật trên cơ sở hợp chất của TiO_2*

Tên	L33P	L47N	K47N	KNPO	Rutilit	Negatit
Thành phần	$CaSnO_3$ -$CaTiO_3$	$CaSnO_3$ -$CaTiO_3$	$BaO.4TiO_2$ -TiO_2	$BaO.4TiO_2$	TiO_2 4% ZrO_2	$CaTiO_3$ 1% ZrO_2
ε	15,5	18,5	38	36	83	145
10^6 dε/dT (20÷80°C, 1MHz)	+33	-47	-47	0	-750	-1500
$tg\delta.10^4$ (1MHz)	3	3	4	4	3	3
Nhiệt độ nung (°C)	1370	1370	1300	1300	1350	1350

5.4 GỐM FERIT

Ferit là các vật liệu thành phần $MeO.Fe_2O_3$ có tính chất từ trễ.

Hiện tượng từ trễ là hiện tượng bị chậm của biến đổi cảm ứng từ B trong chất sắt từ so với sự biến đổi của cường độ từ trường H. Khi có một từ trường tác dụng, mỗi phần tử của vật thể có một mômen từ. Khi không còn tác dụng của từ trường, mômen từ bị triệt tiêu với các vật liệu thông thường. Với vật liệu sắt từ, mômen từ còn tồn tại sau khi thôi tác dụng từ trường ngoài. Hiện tượng đó được gọi là hiện tượng từ trễ hay từ dư.

Quan hệ giữa cảm ứng từ B và cường độ từ trường H trong biểu thức:

$$B = \mu.H$$

B - cảm ứng từ

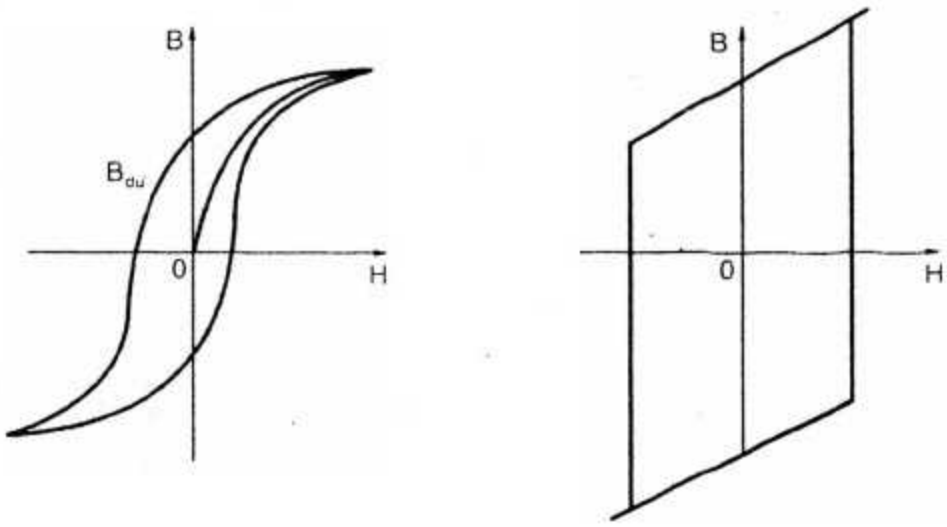
μ - độ từ thẩm hay hằng số từ

H - cường độ từ trường.

Tùy theo giá trị μ có thể phân loại các chất thành:

- Nhóm nghịch từ ($\mu < 1$)
- Nhóm thuận từ ($\mu > 1$)
- Nhóm sắt từ ($\mu >> 1$).

Cũng như hiện tượng điện trễ, từ trễ cũng chịu ảnh hưởng nhiệt độ. Nhiệt độ Curie là nhiệt độ tại đó cảm ứng từ B đạt trị số cực đại, trên nhiệt độ Curie các chất chuyển thành trạng thái thuận từ.



Hình 5.11 *Hiện tượng từ trễ và tính chất từ trễ của vật liệu sắt từ làm bộ nhớ máy vi tính*

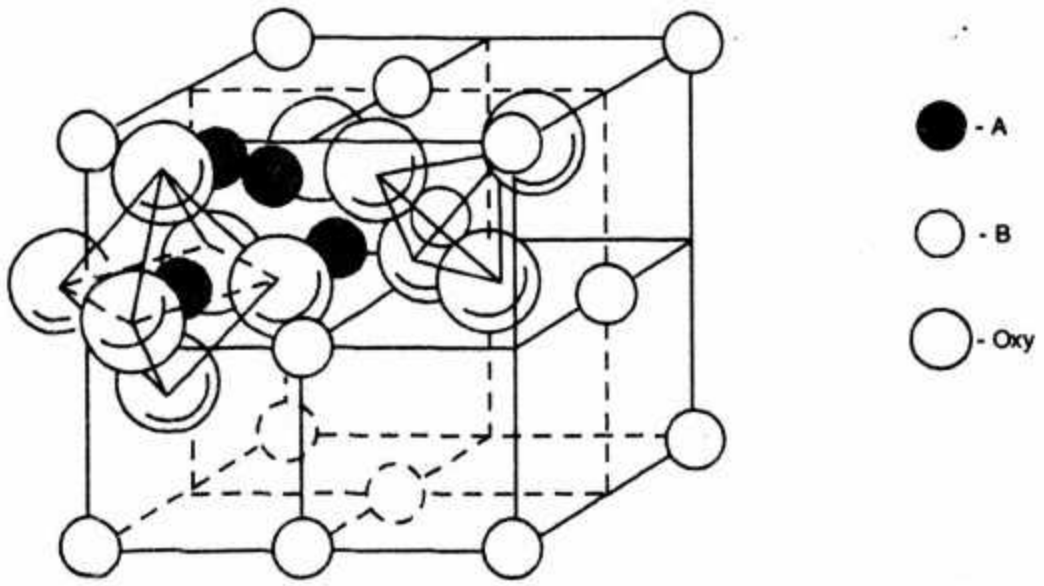
Đặc tính của ferit được giải thích như sau: mômen từ vĩnh cửu của các ion dưới nhiệt độ Curie tự sắp xếp theo hướng xác định trong các miền giới hạn (còn gọi là "vùng từ hóa tế vi"- doment). Do các vùng này sắp xếp hỗn độn, nên các mômen từ của chúng triệt tiêu lẫn nhau và mômen từ tổng bằng không. Dưới tác dụng mômen từ trường ngoài, số lượng những vùng, định hướng theo hướng từ trường ngoài tăng, do đó xảy ra sự phi tuyến khi từ hóa. Hằng số từ tăng tới maximum và sau đó lại giảm, dần có sự định hướng khác. Khi cường độ từ tính đủ cao, từ trường sẽ bị bão hòa. Khi từ trường ngoài giảm tới bằng không, trong vật liệu có hiện tượng từ dư.

Hiện tượng từ dư được giải thích do sự tồn tại hiện tượng phân cực từ tính trong vật liệu. Do cấu trúc của nguyên tử, ít nhất một trong các electron không cặp đôi, số lượng các electron không cặp đôi làm tăng sự phân cực từ tính. Các ion nhóm kim loại chuyển tiếp thỏa mãn điều kiện này là:

Mn^{2+} (cấu trúc lớp vỏ electron $3d^5$, số electron không cặp đôi là 5)
Fe^{2+} (có con số tương ứng là $3d^6$ và 4)
Fe^{3+} (có con số tương ứng là $3d^5$ và 5)
Cu^{2+} (có con số tương ứng là $3d^9$ và 1)
Ni^{2+} (có con số tương ứng là $3d^8$ và 2)
Co^{2+} (có con số tương ứng là $3d^7$ và 3)
Co^{3+} (có con số tương ứng là $3d^6$ và 4).

Điều kiện tiếp sau là khả năng tự định hướng vào các vùng của một số tinh thể xác định, rõ nhất là các tinh thể có cấu trúc spinel. Trong khi chính bản thân tinh thể spinel $MgAl_2O_4$ không thể hiện tính từ trễ (do cấu trúc vỏ electron của ion: Mg^{2+} là $2p^6$, ion Al^{3+} là $2p^6$, tất cả các electron đã cặp đôi).

Trong cấu trúc spinel, ô mạng lập phương là của các nguyên tử oxy, giữa chúng là các cation ở vị trí tứ diện (A), hoặc bát diện (B); tương ứng với công thức AB_2O_4. Vị trí của A và B như những ô mạng con nối tiếp nhau trong cấu trúc. Cả hai ô mạng con này đều chứa các cation từ tính, các mômen từ này định hướng song song trong một ô mạng và ngược hướng nhau so với ô mạng thứ hai. Mômen từ của ô mạng là tổng hợp hai mômen từ trái hướng này.



Hình 5.12 *Cấu trúc mạng tinh thể spinel* AB_2O_4

Ví dụ, với ferit kẽm $ZnFe_2O_4$. Tất cả các ion kẽm nằm ở vị trí tứ diện và sắt ở vị trí bát diện. Các ion kẽm Zn^{2+} không có từ tính do có cấu trúc vỏ electron $3d^{10}$, các electron đã cặp đôi hết. Trong khi các ion sắt định hướng ngẫu nhiên tự hủy bỏ từ tính của nó. Vì vậy, vật liệu không có hiện tượng từ trễ.

Ferit Fe_3O_4 (tên khoáng là magnetit) có cấu trúc điển hình cho các spinel có tính từ trễ. Vị trí tứ diện bị chiếm bởi các ion hóa trị ba Fe^{3+}, các ion còn lại Fe^{2+} và Fe^{3+} chiếm vị trí bát diện có số lượng gấp đôi, nghĩa là $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})\ O_4$. Trong trường hợp này các mômen từ không bị triệt tiêu và vật liệu có tính từ trễ.

Một số chất có mômen từ tổng sắp xếp theo một hướng (Fe, Co) gọi là các chất sắt từ. Các chất này có từ trường bão hòa nhỏ hơn các chất sắt từ kim loại khác. Các ferit với nhiều cấu tử thường được dùng trong kỹ thuật. Đó là các dung dịch rắn mà từ

tính đồng nhất và có thể điều chỉnh nhờ thay đổi thành phần. Các cation hóa trị hai thường dùng là: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, Cd, đó là các cation có bán kính xấp xỉ nhau, thỏa mãn điều kiện thay thế đồng hình. Ngoài ra có thể dùng tổ hợp Li^{+}+ Fe^{3+}. Các ion hóa trị ba như Al^{3+}, Ga^{3+} và Cr^{3+}.

Để điều chỉnh tính chất của ferit người ta cũng hay dùng $ZnFe_2O_4$ có tác dụng làm sít chặt các ion hóa trị hai khác (ví dụ, Ni^{2+}, Mn^{2+}) trong các ferit ở vị trí tứ diện và chính nó cũng có thể thế vào vị trí đó. Nhờ vậy tăng sự khác biệt mômen từ của cả hai ô mạng con kết quả là tăng mức bão hòa từ. Đồng thời do khoảng cách giữa các cation từ tính cũng tăng, làm yếu đi tương tác hướng giữa chúng, nên nhiệt độ Curie giảm. Ưu điểm cơ bản của các gốm ferit so với kim loại là điện trở rất lớn, nhờ vậy tổn thất năng lượng khi dùng ferit làm lõi trong cuộn cảm rất nhỏ. Ferit còn được dùng nhiều trong kỹ thuật tần số cao (kỹ thuật radio, vô tuyến truyền hình, thiết bị điện và điện tử, bộ nhớ máy tính).

Đại lượng cần phải điều chỉnh khác nữa là tổn thất từ giảo, Từ giảo là hiện tượng kích thước từ trễ biến đổi (hình dạng mũi nhọn của đường biểu diễn H-B) khi biến đổi cường độ từ trường.

Fe_3O_4 có giá trị từ giảo dương, trong khi các vật liệu khác có giá trị âm. Fe_3O_4 có thể có giá trị từ giảo bằng không, khi đó hằng số từ môi sẽ tăng, điện trở giảm. Vì vậy, hỗn hợp ban đầu thường có thành phần Fe_2O_3 cao hơn so với hệ số tỷ lượng với các oxit hóa trị hai khác.

Hiện tượng từ giảo được tận dụng biến năng lượng cơ thành năng lượng từ và ngược lại.

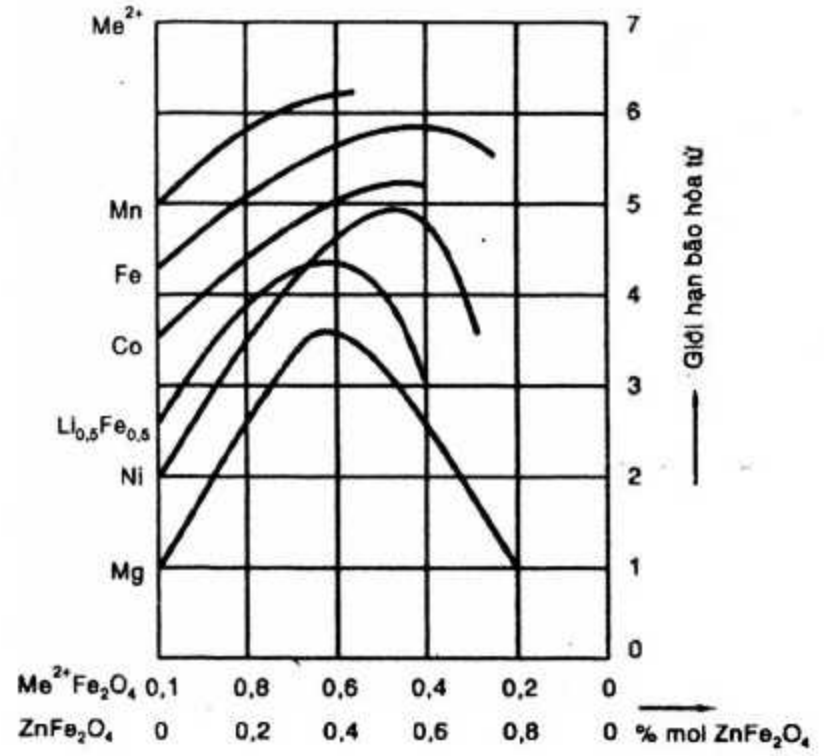
Các ferit công nghiệp được phân thành ferit cứng và ferit mềm, phân biệt bằng dạng đường cong từ trễ. Ngoài ra còn có các vật liệu từ có những tính chất đặc biệt khác.

Ferit mềm có đường cong từ trễ hẹp (độ từ thẩm lớn, kháng từ nhỏ), thường dùng làm lõi các máy biến thế.

Ferit cứng có dạng đường cong từ trễ dạng chữ nhật (lực kháng từ lớn và độ từ hóa dư lớn), thường dùng làm các nam châm từ vĩnh cửu. Đại diện cho ferit mềm thương mại là Ni-Zn và Mn-Zn. Ferit Mn-Zn có hằng số từ môi ban đầu 650-2300, với tổn thất thấp ở tần số ~1*Hz*. Thành phần vật liệu với hằng số từ môi khoảng 2000 là (*% mol*): 27%MnO, 20% ZnO, 53% Fe_2O_3.

Tăng hàm lượng Fe_2O_3 làm tăng giới hạn từ giảo. Ví dụ, thành phần (*% mol*) ferit Ni-Zn là: 32%NiO,18%ZnO,50%Fe_2O_3. Hằng số từ môi khoảng 100 trong dải tần tới 20*Hz*. Khi tăng tỷ lệ Ni:Zn giới hạn có thể tới 1000*MHz*, đồng thời hằng số từ môi giảm. Do thành phần Fe_2O_3 tỷ lượng nên vật liệu có từ giảo cao và điện trở cũng cao.

Với bộ nhớ máy tính, ferit thích hợp có dạng từ trễ vuông góc (H.5.11). Dạng trung gian giữa ferit mềm và cứng. Ví dụ, vật liệu có thành phần (*% mol*): 7%MnO,52%MgO,41%Fe_2O_3. Lõi từ hóa ở hai trạng thái ổn định (từ hóa dư âm và dương, tương đương với tín hiệu 1 và 0 trong hệ đếm cơ số hai của máy tính).



***Hình 5.13** Ảnh hưởng của ion Zn^{2+} tới sự bão hòa từ của ferit*

Để sản xuất vật liệu từ vĩnh cửu dùng ferit cứng với cảm ứng dư cao (từ dư). Đại diện điển hình là vật liệu với thành phần $BaO.6Fe_2O_3$ có lực trở từ lớn ($1300 \div 2200 A/m$) và điện trở cao ($10^8 \Omega m$). Biểu hiện của sự không đồng nhất từ tính là lưỡng cực từ song song với trục lục giác của tinh thể. Các tinh thể định dạng trong từ trường tĩnh và xuất hiện từ trường ổn định. Có thể không nung tới kết khối hoàn toàn, sản phẩm còn độ xốp.

Khi sản xuất ferit, nguyên liệu bột mịn (phổ biến ở dạng oxit hoặc cacbonat) được trộn, nghiền ướt trong máy nghiền bi. Nguyên liệu phải nghiền đủ mịn để có đủ độ hoạt hóa cần thiết và không chứa tạp chất có hại. Hỗn hợp sau đó có thể nung sơ bộ ở nhiệt độ thấp. Quá trình phản ứng có thể chia làm những loại như sau:

$$MeO + Fe_2O_3 \longrightarrow MeFe_2O_4 \ (Me = Zn, Ni, Mg)$$
$$3\ Fe_2O_3 \longrightarrow 2\ Fe\ Fe_2O_4 + 1/2\ O_2$$
$$2\ Mn_2O_3 + 4\ Fe_2O_3 \longrightarrow 4\ MnFe_2O_4 + O_2$$

Phản ứng loại 1: xảy ra ở nhiệt độ tương đối thấp.

Ví dụ: khi chế tạo ferit Zn, trong hỗn hợp bột oxit ở 580°C ÷ 600°C, sau ba giờ có khoảng 20% $ZnFe_2O_4$, mức phản ứng là 70%.

Ở nhiệt độ cao, một phần oxy được giải phóng do phản ứng $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, quá trình xảy ra làm thay đổi thành phần tính chất vật liệu. Ví dụ, trong hệ MnO - Fe_2O_3 phản ứng xảy ra ở 1100°C, trong khi nếu chỉ là Fe_2O_3, phản ứng ở nhiệt độ cao hơn.

Phản ứng loại 2: tạo magnetit. Nguyên liệu ban đầu là một chất duy nhất và như trên đã phân tích, cần kiểm tra được quá trình khử Fe_2O_3. Tốt nhất là nung trong môi trường khử với tỷ lệ CO/CO_2 thích hợp.

Phản ứng loại 3: phức tạp nhất và còn ít được nghiên cứu. Thành phần không chứa sắt có thể biến đổi khi tổng hợp chất, đơn giản nhất là theo sơ đồ:

Ở 950° : $1{,}5\ Mn_2O_3 \longrightarrow Mn_3O_4 + 1/4\ O_2$

Ở 1000°C: $Mn_3O_4 + 3\ Fe_2O_3 \longrightarrow 2MnFe_2O_4 + 1/2\ O_2$

Sự bền vững của sản phẩm phụ thuộc nhiệt độ, áp suất riêng phần của oxy. Trong không khí ở 1300°C pha tinh thể duy nhất tạo thành là spinel.

Nguyên liệu dạng bột được nghiền mịn, tạo hình với các chất tạo hình dẻo. Nhiệt độ nung trong khoảng 1000 ÷ 1400°C, trong môi trường khí thích hợp. Ferit cứng được nung tới kết khối hoàn toàn. Tính chất sản phẩm phụ thuộc độ mịn sản phẩm, vào sự tạo vùng từ hóa vi mô (*doment*) trong vật liệu và sự định hướng của chúng. Có thể có những trường hợp cần hạt thô (đường từ trễ có dạng vuông, xem H.5.11), trường hợp cần hằng số từ ban đầu lớn, hạt phải mịn hơn.

Môi trường nung là yếu tố phải lưu tâm khi sản phẩm cần nung tới kết khối, do rất dễ làm thay đổi hóa trị, làm thay đổi tính chất của vật liệu. Ví dụ, với ferit-Mn khi áp suất riêng phần của oxy cao có thể tạo dung dịch rắn với Mn_3O_4 và Fe_2O_3, thậm chí có thể phân thành hai pha: $(MnFe)_3O_4$, Fe_2O_3. Khi áp suất riêng phần của oxy nhỏ xuất hiện hai pha: $MnFe_2O_4$ + d.d.rắn MnO-FeO. Tốc độ làm nguội cũng phải đủ nhanh để đảm bảo thành phần pha tạo thành khi nung không bị biến đổi.

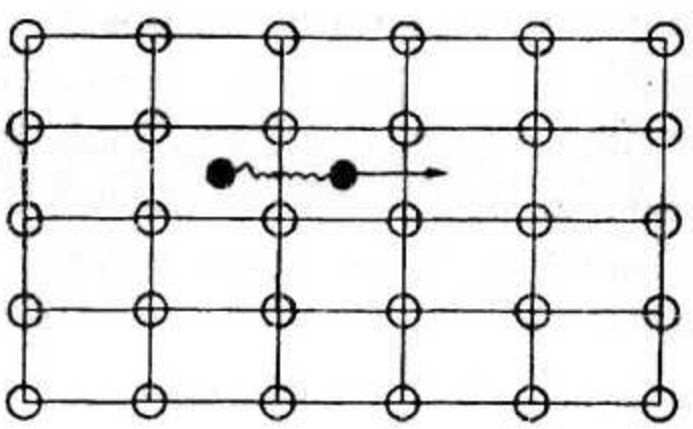
5.5 HIỆN TƯỢNG SIÊU DẪN VÀ VẬT LIỆU GỐM SIÊU DẪN

5.5.1 Hiện tượng siêu dẫn

Năm 1911, một nhà vật lý người Hà Lan là Heike Kamerling-One phát hiện hiện tượng siêu dẫn. Đó là hiện tượng thủy ngân có điện trở gần như không trong môi trường Heli lỏng ở $4K$. Siêu dẫn được định nghĩa như trạng thái mà vật liệu hầu như không có điện trở, nhiệt lượng tỏa ra do dẫn điện hầu như bằng không.

Hiện tượng siêu dẫn sau đó đã được ghi nhận với nhiều kim loại khác. Hơn nữa người ta nhận thấy rằng, hiện tượng siêu dẫn chỉ thể hiện trong vùng nhiệt độ rất thấp, xấp xỉ $0K$. Nâng cao nhiệt độ, ở đó vật liệu thể hiện tính siêu dẫn luôn là mục tiêu hàng đầu của công nghệ vật liệu siêu dẫn.

Bardeen, Cooper và Schrieffer giải thích hiện tượng siêu dẫn nhiệt độ thấp (vào năm 1957) như sau (lý thuyết BCS, ghép những chữ cái đầu tên các nhà khoa học trên - công trình đoạt giải thưởng Nobel vật lý năm 1972): khi mạng tinh thể dao động có khả năng phát xạ fonon (lượng tử năng lượng của dao động ô mạng). Bình thường, các electron trong ô mạng có cùng điện tích đẩy nhau. Ở nhiệt độ đủ thấp, trong các chất siêu dẫn các cặp electron với spin trái chiều có khả năng tương tác trao đổi fonon. Sự tương tác đặc biệt với fonon có thể hiểu như một electron phát xạ, còn electron kia hấp thụ fonon, do đó tạo chênh lệch điện tích dẫn tới electron này hút theo hướng electron kia tạo nên cặp electron có tương tác đặc biệt, "liên kết" tương đối bền vững. Tương tác electron-fonon-electron mạnh hơn lực tĩnh điện giữa các điện tích cùng dấu chỉ xảy ra trong những vật liệu có cấu trúc ô mạng thích hợp. Cặp electron có tương tác đặc biệt như vậy gọi là cặp electron Cooper. Khoảng cách trung bình của các cặp electron khoảng $10^{-6} \div 10^{-4} cm$.



Hình 5.14 *Chuyển dịch của cặp Cooper trong mạng cấu trúc từ trái qua phải*

Cặp Cooper có thể được xem như một hạt mới có khối lượng gấp đôi, điện tích gấp đôi electron và spin bằng không. Sự hút nhau chỉ xảy ra dưới một nhiệt độ nào đó, ta gọi là nhiệt độ chuẩn T_c. Trên nhiệt độ chuẩn, cặp electron bị phân tách, không liên kết. Cặp Cooper tồn tại trong thời gian tương tác electron-fonon còn hiệu quả và cân bằng đạt được khi năng lượng liên kết của cặp electron xuất hiện cuối cùng bằng không.

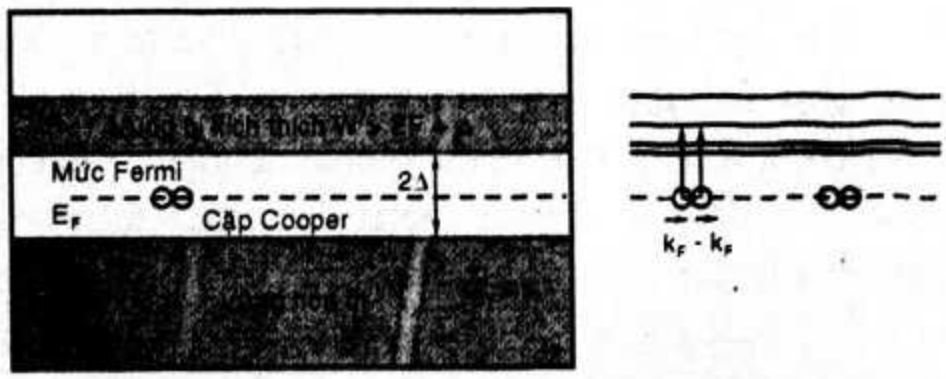
Hàm sóng của từng cặp Cooper xen phủ lẫn nhau, tương tác các cặp Cooper trong chất siêu dẫn có thể coi như một pha duy nhất. Bước sóng của hàm (De Broglie) lớn tới mức, khi dịch chuyển qua mạng, không bị phân tách thành các sai sót và do đó dòng được bảo toàn, nói cách khác điện trở bằng không.

Giải thích theo quan điểm lý thuyết vùng (H.5.15): khi $0 < T < T_c$ trong vùng dẫn của chất siêu dẫn hình thành vùng năng lượng có khoảng cách là:

$$2\Delta = 3{,}53k.T_c$$

trong đó: k - hằng số Boltzmann

T_c - nhiệt độ chuẩn cho hiện tượng siêu dẫn.



Hình 5.15 *Mức năng lượng trong vùng dẫn của chất siêu dẫn*

Cặp Cooper chiếm vùng năng lượng cho phép ở khoảng cách Δ dưới mức Fermi (E_F trên H.5.15).

Các electron bị kích thích nhiệt không cặp đôi tạo vùng cho phép ở khoảng Δ trên mức Fermi. Các electron bị kích thích trên mức Fermi, là mức kích thích cơ bản trên hình 5.15, được hiểu như trạng thái phân rã cặp Cooper, có tác dụng tạo điện trở khi dẫn điện trong trường tần số radio, trong trường tĩnh quỹ đạo của chúng bị ngăn cản bởi cặp Cooper và điện trở bị triệt tiêu.

Những quy luật chuyển động của các hạt vật chất ở vùng gần độ không tuyệt đối rất đặc biệt. Tồn tại những quan điểm coi đây

là dạng tồn tại "thứ năm" của vật chất, bên cạnh trạng thái rắn, lỏng, khí và plazma.

5.5.2 Gốm siêu dẫn ở nhiệt độ cao

Theo nhiệt độ tồn tại, ta chia chất siêu dẫn làm hai loại:

- Siêu dẫn nhiệt độ thấp,
- Siêu dẫn nhiệt độ cao.

Các chất siêu dẫn nhiệt độ thấp là những chất thể hiện tính siêu dẫn ở vùng nhiệt độ xấp xỉ $0K$, phần lớn là các kim loại hoặc hợp kim.

Các chất siêu dẫn ở nhiệt độ cao là những chất có tính siêu dẫn ở nhiệt độ cao hơn, bắt đầu từ nhiệt độ nóng chảy của nitơ $77K$, chủ yếu là các vật liệu gốm (có nhiều tài liệu coi các chất siêu dẫn nhiệt độ cao là những chất thể hiện tính siêu dẫn từ $20K$ trở lên $-20K$ là nhiệt độ nóng chảy của oxy).

Lý thuyết siêu dẫn nhiệt độ cao còn rất mới. Gốm siêu dẫn đầu tiên được phát hiện vào năm 1986, đó là gốm trên cơ sở hợp chất oxit lantal, bari và đồng, có tính siêu dẫn ở $30K$. Sau đó vào năm 1987, người ta tiếp tục phát hiện tính siêu dẫn ở những gốm khác. Khi thay lantal bằng ytri (Y), gốm nhận được có thể có tính siêu dẫn ở $90K$.

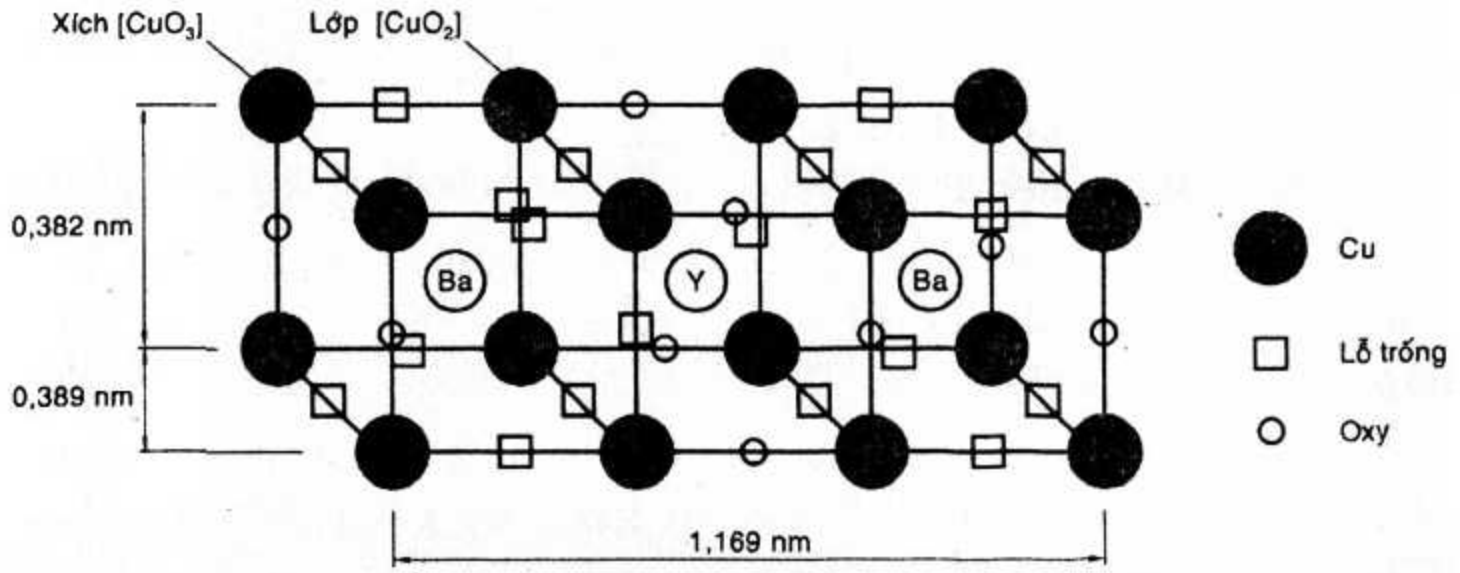
Điều này có ý nghĩa thực tế kỹ thuật rất lớn. Do nhiệt độ nóng chảy của nitơ là $77K$, dùng nitơ làm môi trường lạnh rẻ hơn dùng Heli rất nhiều. Các chất có tính siêu dẫn từ $77K$ trở lên gọi là nhóm vật liệu siêu dẫn ở nhiệt độ cao. Cho tới nay, các chất siêu dẫn ở nhiệt độ cao được biết đến đều là vật liệu gốm.

Kiến thức về siêu dẫn ở nhiệt độ cao liên quan chặt chẽ với những tiến bộ kế tiếp trong lĩnh vực này. Hiểu biết tốt hơn về cơ chế quá trình có thể cho ta đưa ra thành phần nguyên liệu, chế độ công nghệ tốt hơn. Tuy nhiên, như trên đã nói, lý thuyết siêu dẫn ở nhiệt độ cao còn tiếp tục hoàn thiện.

Một quan điểm giải thích tính siêu dẫn ở nhiệt độ cao như sau: *trong những khoảng nhiệt độ khác nhau sẽ có những cơ chế khác nhau.*

Với các gốm siêu dẫn cơ bản ($YBa_2\ Cu_3O_{7-x}$), ô mạng tinh thể được mô tả từ ô mạng perovskit ABO_3. Ba khối dạng perovskit sắp xếp dọc theo trục z. Vị trí B là các cation đồng và vị trí A là các

cation Ba^{2+} ở các khối thứ nhất và thứ ba (H.5.16). Nhóm siêu dẫn có cấu trúc dạng này có tên ngắn gọn là "1-2-3" có cấu trúc thoi gần với cấu trúc perovskit.



Hình 5.16 *Ô mạng lý tưởng* $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Ô mạng lý tưởng $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ trên hình 5.16, trong cấu trúc không tỷ lượng này, oxy thiếu tạo những lỗ trống. Nếu như oxy lấp đầy các lỗ trống công thức chung sẽ là $YBa_2Cu_3O_9$ và vật liệu dường như có cấu trúc lớp dạng $BaCuO_3$: CuO_3: $BaCuO_3$.

Yếu tố quan trọng nhất để vật liệu có tính siêu dẫn là sự tồn tại xích thẳng $[Cu^{I}O_2]_\infty$, $[Cu^{II}O_2]_\infty$, $[CuO_3]_\infty$, trong đó có sự thay thế các nguyên tử đồng và oxy (ký hiệu I và II chỉ thứ tự sắp xếp các lớp). Trong một số vật liệu siêu dẫn nhiệt độ cao mới (ví dụ: $Bi_2CaSr_2Cu_2O_x$) không ghi nhận sự có mặt của xích thẳng như vậy.

$LaBa_2Cu_3O_{7-x}$ là vật liệu gốm siêu dẫn ở nhiệt độ cao đầu tiên được ghi nhận. Sau đó, thay cho La người ta dùng Y tạo gốm $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Tính siêu dẫn tốt nhất thể hiện ở vật liệu với giá trị $x \approx 0,1$. Nếu $x > 0,1$ vật liệu có tính siêu dẫn kém hơn. Trong vật liệu loại này, có thể thay thế Y bằng hầu hết các nguyên tố đất hiếm như: Nd, Sa, Eu... Ngoài ra, người ta cũng ghi nhận tính siêu dẫn khi thay Y bằng Sc (Scandinavy).

Các nguyên tố đất hiếm như Ce, Pr và Tb khi thay thế Y trong gốm trên không có tính siêu dẫn. Nhóm vật liệu siêu dẫn $Bi_2CaSr_2Cu_2O_x$ (trong đó x dao động trong khoảng $8 \div 9$) được phát hiện vào năm 1988, có khả năng siêu dẫn ở nhiệt độ $115 \div 120K$.

Pha có tính siêu dẫn $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ được tạo thành khi nung vật liệu có đủ oxy ở 500°C làm vật liệu bị mất oxy và trong cấu trúc ô

mạng, các ion ytri và bari bị phân tách bởi các lớp nguyên tử Cu và O, tạo nên những lỗ trống oxy trong cấu trúc. Biến đổi thù hình trong các vật liệu siêu dẫn cũng là vấn đề được quan tâm nhiều. Với vật liệu "1-2-3" kể trên, pha siêu dẫn có thể tồn tại tới nhiệt độ trên $100K$ nhưng thành phần không xác định. Hiện tượng siêu dẫn trong vật liệu gốm ở nhiệt độ phòng chỉ tồn tại trong một khoảng thời gian rất ngắn (thuật ngữ khoa học gọi là "tia chớp siêu dẫn").

Công nghệ sản xuất các chất siêu dẫn, tương tự như công nghệ sản xuất các vật liệu gốm khác. Đây là vật liệu mới về tính chất, về ứng dụng, nguyên lý công nghệ là công nghệ gốm.

Ví dụ về công nghệ sản xuất chất siêu dẫn "1-2-3" nói trên được mô tả trong các tài liệu như sau: nguyên liệu bột rất mịn CuO, Y_2O_3 và $BaCO_3$ theo tỷ lệ: Y_2O_3: $BaCO_3$: $CuCO_3$ = 1 : 2 : 3 (cũng có thể dùng nguyên liệu $Ba(OH)_2$ và dung dịch $Y(NO_3)_3$ + $Cu(NO_3)_2$ trộn đều với nhau rồi sấy ở 150°C trong $12h$ để thu được hỗn hợp bột mịn). Bột phối liệu được nghiền trộn tới đồng nhất rồi nung trong môi trường không khí ở 750 ÷1000°C. Sau khi làm lạnh, lại nghiền mịn và tạo hình bằng phương pháp ép hoặc dùng chất tạo dẻo hữu cơ để tạo hình. Khối hình được nung lại cho kết khối ở nhiệt độ 900 ÷ 950°C trong dòng khí oxy trong khoảng $10h$ cho tới khi đạt độ kết khối cần thiết. Sau khi nung xong, vật liệu được làm nguội rất chậm tới nhiệt độ phòng (không quá $100°C/h$). Vật liệu sau đó có thể đem gia công cơ học như mài, khoan, cắt...

Mô tả kỹ thuật sản xuất vật liệu $Bi_2CaSr_2Cu_2O_x$ còn đơn giản hơn. Đó là quá trình trộn nguyên liệu dạng bột theo tỷ lệ cần thiết, tạo hình bằng phương pháp ép thành dạng tấm mỏng, rồi nung cho kết khối. Loại vật liệu này không dòn, dễ gãy như vật liệu "1-2-3" mô tả trên.

Như đã phân tích, tính siêu dẫn của vật liệu được quyết định bởi dạng cấu trúc và sự xếp lớp của oxit đồng. Các lớp này trong tinh thể $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ chỉ ở mặt vuông góc với chiều dòng điện. Cho tới khi các lớp oxit đồng ở các lớp tinh thể kế tiếp còn sắp xếp hỗn độn, dòng điện bị cản trở và mật độ dòng của chất siêu dẫn giảm. Bởi vậy trong vật liệu dạng khối không đạt được mật độ dòng cao như trong lớp vật liệu mỏng hoặc trong hạt đơn tinh thể riêng biệt.

Chương 6

GỐM CHỊU LỬA

Gốm chịu lửa là các vật liệu gốm có khả năng làm việc ở nhiệt độ cao mà không bị biến dạng (do nóng chảy, nứt vỡ...) quá mức cho phép. Vật liệu chịu lửa có thể dùng trong các kết cấu lò công nghiệp (gạch chịu lửa), thanh đốt, khuôn đúc, phễu đổ rót...

Phần trên chúng ta đã xét những cơ sở của công nghệ gốm sứ truyền thống với đặc trưng cơ bản là trong vật liệu luôn tồn tại đồng thời nhiều pha tinh thể, thủy tinh và cả pha khí. Quá trình biến đổi pha của vật liệu là quá trình phản ứng pha rắn, có thể có hoặc không có pha lỏng, nhưng đặc trưng biến đổi chất là rõ ràng.

Một lớp vật liệu khá lớn trên cơ sở các oxit tinh khiết, các hợp chất kim loại với nitơ, cacbon, có nhiệt độ chảy rất cao, và do đó, những vật liệu này trước hết có ứng dụng như những vật liệu chịu lửa. Sau khi nung kết khối mộc tạo hình từ bột những nguyên liệu này, ta có loại vật liệu có độ chịu lửa rất cao và những tính chất cơ học quí giá khác. Công nghệ sản xuất các vật liệu này phức tạp, nhiệt độ nung rất cao (1550 – 1800^0C). Ngoài ra, còn những đặc tính cơ, lý, hóa chưa nghiên cứu đầy đủ, hứa hẹn những lĩnh vực ứng dụng mới. Nhóm vật liệu này có tên là vật liệu kết khối, phát triển mạnh từ sau thế chiến II, nhằm đáp ứng nhu cầu mới về vật liệu trong lĩnh vực kỹ thuật hạt nhân và tên lửa.

Đặc trưng cơ bản về tổ chức pha vật liệu kết khối, trước hết là thành phần pha thường chỉ có một pha đa tinh thể được tạo thành từ quá trình kết khối pha rắn. Động lực quá trình kết khối pha rắn là sự biến đổi nồng độ ô trống trong mạng tinh thể làm giảm diện tích bề mặt hạt, nghĩa là những quá trình vật lý. Độ bền cơ của vật liệu phụ thuộc chủ yếu vào tổ chức hạt. Nguyên liệu phần lớn là nguyên liệu nhân tạo với những yêu cầu chất lượng rất cao. Việc sản xuất ra nguyên liệu tinh khiết đôi khi chiếm phần quan trọng nhất trong toàn bộ công nghệ. Thuộc về loại này là các oxit tinh khiết (Al_2O_3, ZrO_2, MgO, BeO) và các vật liệu chịu lửa cao cấp khác như các nitrid, borid, carbid và silicid...

6.1 QUÁ TRÌNH KẾT KHỐI

6.1.1 Khái niệm về kết khối và động lực kết khối

Kết khối là quá trình tự rắn chắc của các hạt bột mịn ở nhiệt độ cao. Kết khối thể hiện bởi sự tăng độ bền cơ, giảm thể tích, co rút và tăng trọng lượng riêng. Quá trình kết khối thường được đánh giá bằng cách đo độ bền cơ (nén, kéo, uốn, va đập...), độ co, trọng lượng riêng hoặc một số tính chất vật lý khác.

Danh từ **vật liệu kết khối** để chỉ loại vật liệu được thành hình từ bột rất mịn của một số chất, đem nung cho tới khi đạt độ bền cơ cần thiết. Không có sự biến đổi thành phần khoáng và hóa trước và sau khi nung. Ví dụ như Al_2O_3 kết khối, ZrO_2 kết khối, một số nitrid, borid và silicid...

Như vậy, quá trình kết khối hiểu ở đây là quá trình vật lý, không xét tới phản ứng hóa học. Thực tế, kết khối có thể có mặt pha lỏng, hoặc chỉ xảy ra ở pha rắn.

Các quá trình hóa lý trong chất rắn dưới tác dụng của nhiệt độ cao là rất phức tạp, bao gồm các phản ứng hóa học và kết khối có hoặc không có mặt pha lỏng. Ví dụ, quá trình xảy ra khi nung các sản phẩm sứ, ban đầu là quá trình bay hơi ẩm, co khi sấy. Sau đó là các phản ứng pha rắn tạo các khoáng silicat, tràng thạch nóng chảy tràn vào lỗ xốp (quá trình vật lý), đồng thời pha lỏng tăng cường quá trình phản ứng pha rắn tạo những khoáng mới. Pha lỏng sẽ là pha thủy tinh trong sản phẩm sau khi làm nguội... Tất cả các quá trình đều dẫn tới kết quả độ bền cơ tăng, trọng lượng riêng tăng, có thể tới mức sản phẩm được coi là hoàn toàn kết khối (độ xốp bằng không). Thành phần pha của sản phẩm hoàn toàn khác với nguyên liệu ban đầu. Trong cơ chế kết khối này, không thể tách bạch quá trình hóa học và vật lý.

Với vật liệu từ bột các oxit tinh khiết nung kết khối quá trình có khác biệt. Nguyên liệu ban đầu là vật liệu bột rời, tạo hình, sau quá trình nung tạo khối vật liệu vô cùng rắn chắc, có khả năng ứng dụng nhất định, hoàn toàn không có sự biến đổi thành phần hóa học và thậm chí cả thành phần pha cũng hoàn toàn không biến đổi. Quá trình rắn chắc làm nên vật liệu là quá trình vật lý, gắn liền với các dạng sai sót trong tịnh thể và sự giảm năng lượng tự do bề mặt của khối bột phối liệu. Chúng ta sẽ xem xét quá trình này ở đây.

Động lực quá trình kết khối chính là sự giảm năng lượng tự do bề mặt giữa các hạt tiếp xúc với nhau.

Ở nhiệt độ và áp suất không đổi, biến đổi năng lượng tự do Gibbs (ΔG) của quá trình kết khối:

$$\Delta G = \gamma.\Delta S$$

trong đó: γ - sức căng bề mặt pha rắn.

S - diện tích bề mặt hệ

Do $\gamma > 0$, nếu diện tích bề mặt trước khi nung (S_1) và sau khi nung (S_2) của hệ $\Delta S = S_2 - S_1 < 0$ thì $\Delta G < 0$, quá trình tự xảy ra.

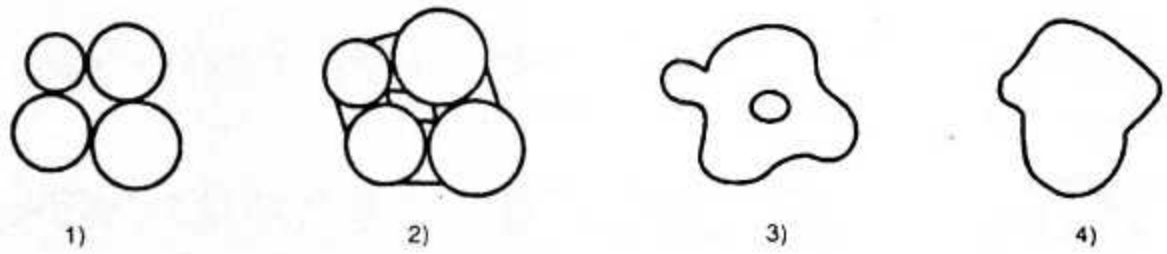
6.1.2 Các giai đoạn của quá trình kết khối

Về hình thức, có thể chia kết khối (không có pha lỏng) thành các giai đoạn sau:

Giai đoạn đầu: 1) tạo cầu nối; 2) tạo lỗ xốp.

Giai đoạn kết thúc: 3) giảm kích thước lỗ xốp; 4) lấp kín lỗ xốp.

Các giai đoạn trên có thể hình dung trong hình vẽ sau:



Hình 6.1 *Các giai đoạn kết khối*

Giữa hai hạt tiếp xúc điểm, do có chênh lệch nồng độ sai sót, khi nhiệt độ đủ lớn, sẽ có sự khuếch tán lỗ trống, nghĩa là có sự chuyển chất (dòng chuyển chất ngược chiều với dòng chuyển ô trống), tạo nên cầu liên kết (1). Cầu liên kết sẽ lớn dần cho tới khi tạo lỗ xốp kín giữa các hạt (2).

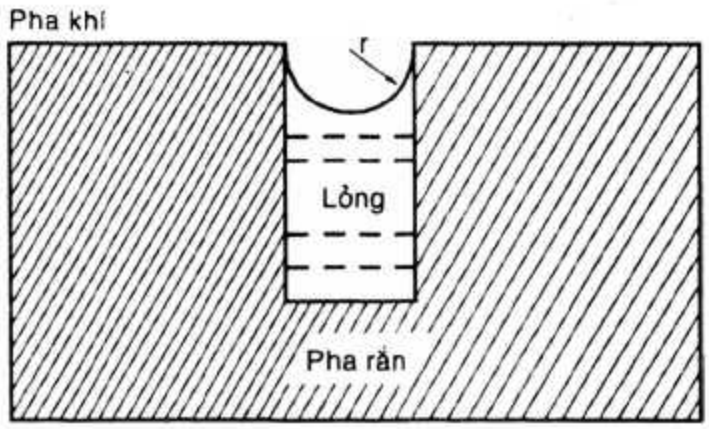
Trong giai đoạn kết thúc, kích thước lỗ xốp giảm dần (3), và có thể mất hẳn (4), trường hợp này được gọi là kết khối hoàn toàn (độ xốp bằng không). Khi nung các sản phẩm gốm sứ, tùy yêu cầu chất lượng, có thể ngừng nung khi sản phẩm chưa kết khối hoàn toàn.

6.1.3 Cơ chế chuyển chất trong kết khối

6.1.3.1 Sự phụ thuộc áp suất hơi vào độ cong bề mặt, cơ chế bay hơi - ngưng tụ

Cơ chế chuyển chất trong quá trình kết khối được giải thích như một quá trình vật lý, trong đó quá trình chuyển chất được thực hiện do:

- Chênh lệch áp suất hơi (quá trình bay hơi - ngưng tụ)
- Hoặc do chênh lệch nồng độ ô trống (quá trình khuếch tán, kể cả khuếch tán bề mặt và khuếch tán thể tích).



Hình 6.2 *Sự ngưng tụ pha lỏng trong lỗ xốp hình trụ và áp suất hơi bão hòa phụ thuộc bán kính cong*

Trong cả hai quá trình, sự chênh lệch áp suất và nồng độ lỗ trống đều được giải thích bởi sự chênh lệch độ cong các bề mặt trong khối vật liệu. Để giải thích, ta có thể xét sự hình thành áp suất hơi trong hệ chất lỏng (phương trình Kelvin). Tại một nhiệt độ nào đó, khi áp suất lỏng - hơi cân bằng, cân bằng có thể biểu diễn ở dạng cân bằng thế hóa pha lỏng μ_l và pha khí μ_k:

$$\mu_l = \mu_k$$

hoặc đúng hơn, ở dạng vi phân là:

$$d\mu_l = d\mu_k$$

Do: $$d\mu_l = V_l.dP_l$$

$$d\mu_k = V_k dP_k = RT\frac{dP_k}{p} = RTlnP_k$$

Và như vậy ta có thể viết:

$$V_l\, dP_l = RTlnP_k$$

Theo phương trình Laplace:

$$P_l = P_k + \frac{2\gamma}{r} \Rightarrow dP_l = dP_k + 2\gamma d(\frac{1}{r})$$

và: $$V_l \{dP_k + 2\gamma d(\frac{1}{r})\} - RTdlnP_k = 0$$

Tích phân từ P_o (áp suất hơi cân bằng trên mặt phẳng, $r = 0$, độ cong được coi là ∞) tới áp suất hơi P_r (áp suất hơi cân bằng trên mặt cong bán kính r, độ cong $1/r$), ta có:

$$\int_{P_o}^{P_r} V_l dP_k + 2\gamma V_l \int_{1/r}^{0} d(\frac{1}{r}) - RT \int_{P_o}^{P_r} d \ln P_k = 0$$

Nếu như $P_r - P_o$ là rất nhỏ, có thể coi $P_r - P_o \approx 0$, ta có:

$$\frac{1}{r} 2\gamma V_1 = RT \ln(\frac{P_r}{P_o}) \Rightarrow \ln \frac{P_r}{P_o} = -\frac{2\gamma V_1}{RT} . \frac{1}{r}$$

Dấu trừ có nghĩa rằng từ hướng pha lỏng $P_r < P_o$, bề mặt pha lỏng lõm xuống. Trường hợp ngược lại, khi $P_r > P_o$ bề mặt pha lỏng sẽ có dạng lồi. Phương trình trên là phương trình Kelvin cho cân bằng lỏng - khí.

Phương trình Kelvin có thể áp dụng trong cân bằng rắn - khí, khi thay pha lỏng là pha rắn.

$$\ln \frac{P_a}{P_o} = -\frac{2\gamma V_a}{RT} \frac{1}{a}$$

Khi: $P_a - P_o = \Delta P$ - vô cùng nhỏ, có thể tính xấp xỉ:

$$\ln \frac{P_a}{P_o} = \ln \frac{\Delta P_a + P_o}{P_o} = \ln[\frac{\Delta P_a}{P_o} + 1] \approx \frac{\Delta P_a}{P_o}$$

$$\frac{\Delta P_a}{P_o} \approx \frac{2\gamma_{r-k} V_r}{RT} \frac{1}{a}$$

Tương tự tại vị trí cầu nối là bán kính cong ρ, và như vậy:

$$\ln \frac{\Delta P_\rho}{P_o} = \ln(\frac{\Delta P_r + P_o}{P_o})$$

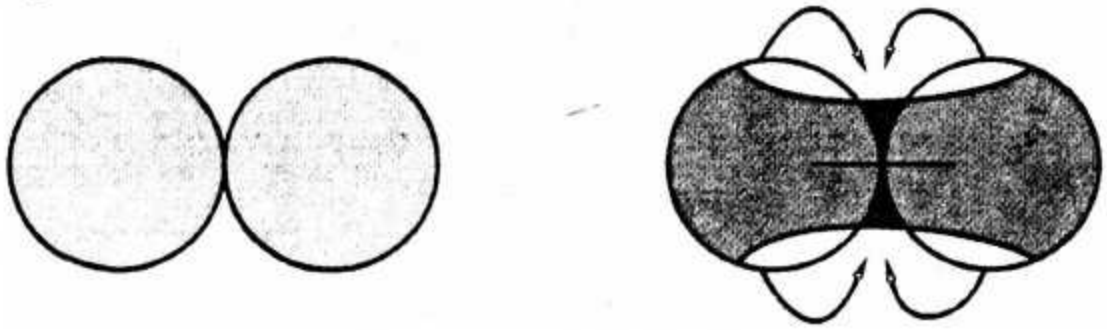
$$= \ln(\frac{\Delta P_r}{P_o} + 1) \approx \frac{-2\gamma_{r-k} V_r}{RT} \frac{1}{\rho}$$

Động lực quá trình là chênh lệch áp suất ΔP và

$$\Delta P \approx \Delta P_a + \Delta P_o$$

Động lực quá trình khuếch tán do chênh lệch nồng độ lỗ trống từ bề mặt bán kính a tới cầu nối bán kính ρ sẽ là: $\Delta P = \Delta P_a + \Delta P_\rho$. Trị số ΔP sẽ giảm dần trong quá trình kết khối khi ρ tăng dần. Quá trình hình thành cầu nối theo cơ chế này gọi là bay hơi - ngưng tụ.

Có thể thấy rằng, *nếu theo cơ chế bay hơi - ngưng tụ tâm các hạt không hề xích lại gần nhau, nghĩa là không có sự co rút theo cơ chế này.*



Hình 6.3 *Sự hình thành cầu nối theo cơ chế bay hơi - ngưng tụ*

6.1.3.2 Kết khối theo cơ chế khuếch tán

Khuếch tán được coi như cơ chế chủ yếu trong quá trình kết khối. Động lực quá trình là chênh lệch nồng độ sai sót trong ô mạng tinh thể, trước hết là dạng sai sót điểm. Để dễ hình dung, ta xét khái niệm khuếch tán lỗ trống hay dòng chuyển lỗ trống. Hướng chuyển chất là hướng ngược chiều hướng dòng chuyển lỗ trống. Nồng độ lỗ trống trong ô mạng cũng được xây dựng trên cơ sở phương trình Kelvin.

Trên bề mặt cong của hạt vật liệu, nồng độ lỗ trống tỷ lệ với độ cong của hạt:

$$C_{\square a} \approx \frac{1}{a}$$

trong đó: $C_\square$ - nồng độ ô trống;

a - bán kính hạt.

Xét vị trí tiếp xúc giữa hai hạt vật liệu (H.6.4). Tại vị trí tiếp xúc sẽ hình thành cầu tiếp xúc, giả sử có bán kính ρ, nồng độ ô trống tương ứng sẽ là $C_{\square\rho}$; nếu coi hạt có bán kính cong dương thì bán kính cong của cầu nối là âm, nồng độ ô trống của mặt phẳng là $C_{\square o}$.

Mặt cắt vùng tiếp xúc hai hạt cầu và sự hình thành cầu nối có thể hình dung trên hình 6.5. Cầu nối giữa hai hạt có hình như

hình yên ngựa có hai độ cong ρ và x, được chỉ ra ở hình 6.5 Trong giai đoạn kết khối đầu tiên, ta có thể tính xấp xỉ:

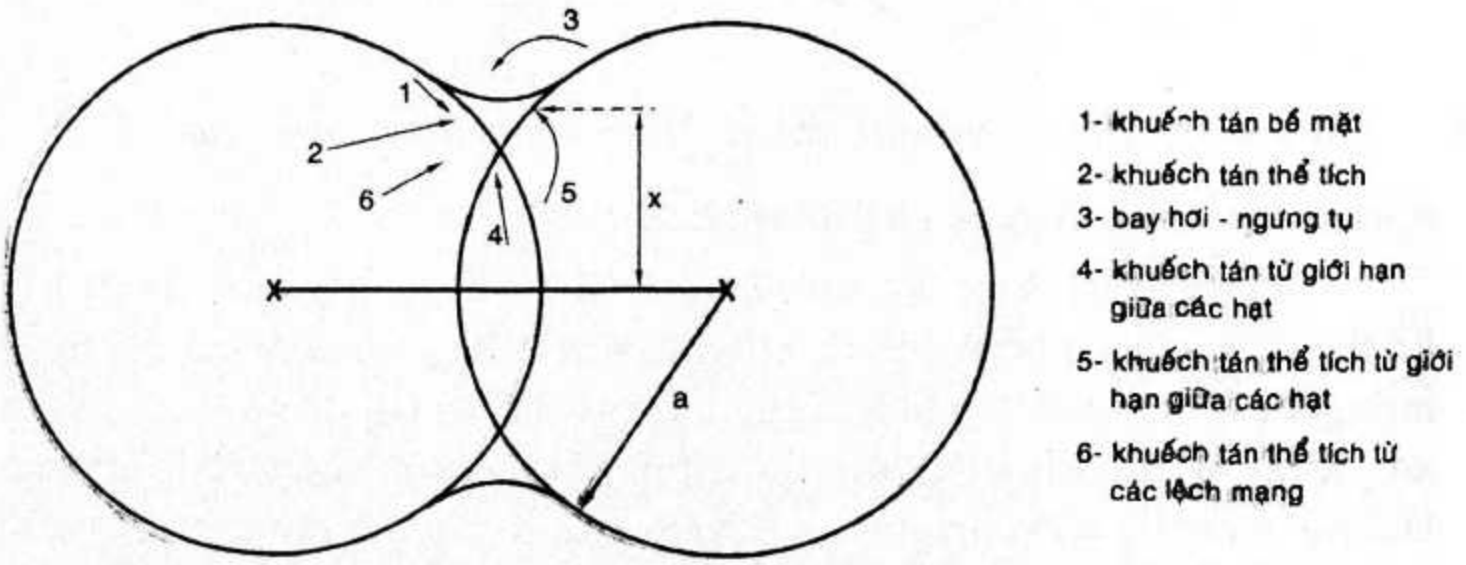
Nếu: $\rho << x \Rightarrow \frac{1}{x} << \frac{1}{\rho}$

$$\ln \frac{C_{\square\rho}}{C_o} \approx \frac{\Delta C_\rho}{C_o} = \frac{\gamma_{r-k} V_\square}{RT} \frac{1}{\rho}$$

Trên bề mặt, nơi hạt có bán kính a, chênh lệch nồng độ so với mặt phẳng là:

$$\ln \frac{C_{\square a}}{C_o} \approx \frac{\Delta C_{\square a}}{C_o} = \frac{\gamma_{r-k} V_\square}{RT} \frac{2}{a}$$

Dòng chuyển chất do chênh lệch nồng độ được minh họa trên hình 6.4.



Hình 6.4 *Cơ chế chuyển chất trong kết khối*

Như vậy, sự hình thành cầu nối được giải thích do sự chênh lệch độ cong dẫn tới sự chênh lệch nồng độ và khuếch tán ô trống. Khuếch tán ô trống được xem như cơ chế điều khiển quá trình kết khối pha rắn.

Hình 6.4 minh họa cho các quá trình chuyển chất do khuếch tán ô trống. Ta thấy không chỉ chênh lệch nồng độ ô trống bề mặt, quá trình chuyển chất còn bao gồm một loạt các quá trình khác như: khuếch tán thể tích do chênh lệch nồng độ ô trống phần sâu trong lòng hạt và bề mặt, khuếch tán bề mặt và thể tích từ bề mặt tiếp xúc giữa các hạt, khuếch tán do chênh lệch nồng độ do lệch mạng.

Phương trình động học chung mô tả các quá trình khuếch tán ô trống có dạng:

$$\frac{x^n}{a^m} = kt$$

trong đó: k - hằng số phụ thuộc nhiệt độ

n, m - số phụ thuộc cơ chế chuyển chất.

Sau khi tạo cầu nối, các cầu nối tạo lỗ xốp kín, giả thiết có thể coi lỗ xốp có bán kính r. Giai đoạn cuối của kết khối được hiểu là sự giảm kích thước lỗ xốp có bán kính r theo thời gian t.

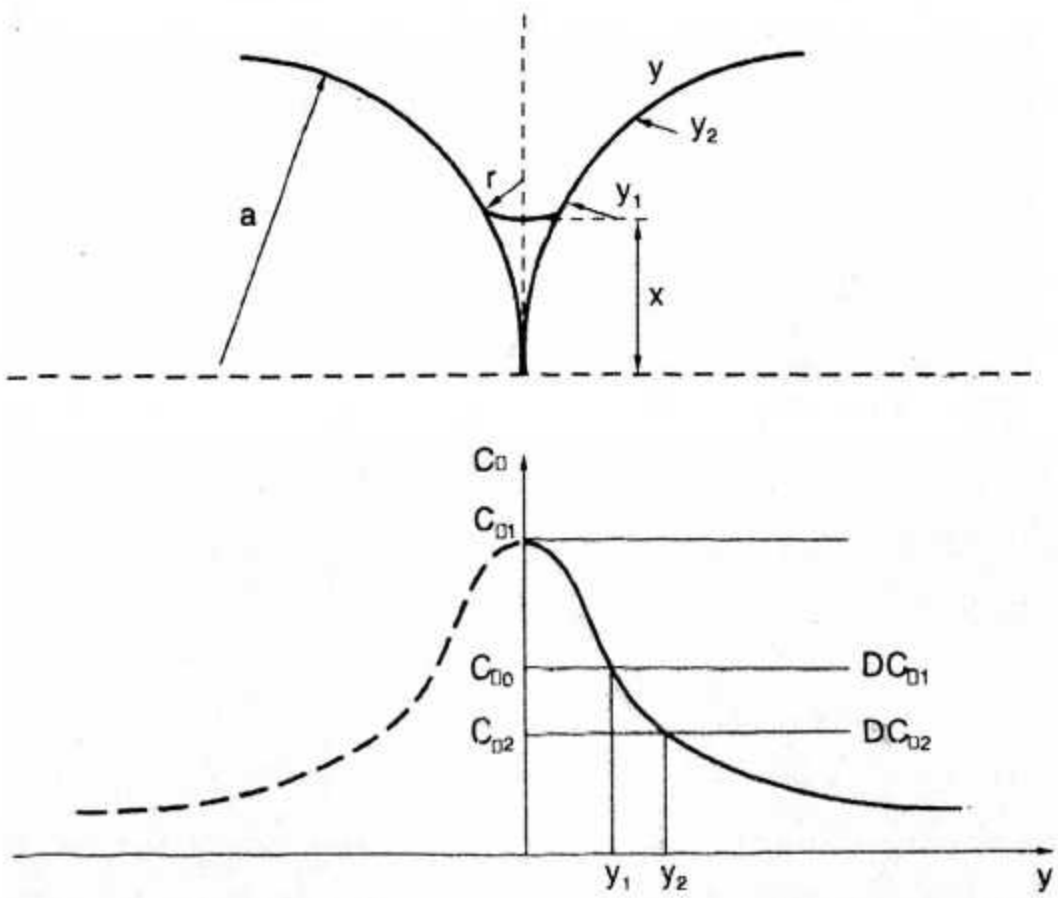
Nếu khuếch tán là cơ chế điều khiển, tốc độ giảm kích thước lỗ xốp có thể được biểu diễn trong phương trình động học sau:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{-2\gamma.D.V_{\square}}{kTr^2}$$

trong đó: D- là hệ số khuếch tán ô trống.

Trong thực tế, mô hình đánh giá kết khối thường dùng độ xốp P làm chỉ tiêu đánh giá, khi đó phương trình động học có dạng:

$$P = k.t^{-n} \ (n < 1)$$



a- bán kính hạt ban đầu; x- bán kính cầu nối; y- trục nối tâm hai hạt cầu

Hình 6.5 *Mô tả nồng độ lỗ trống khi tạo cầu nối*

6.1.3.3 Kích thước hạt và độ bền cơ của vật liệu

Có thể chia quá trình phá hủy vật liệu gốm làm hai giai đoạn như sau:

- Hình thành vết nứt
- Phát triển vết nứt cho tới khi các vết nứt nối liền thì vật liệu bị phá hủy.

- Phát triển vết nứt cho tới khi các vết nứt nối liền thì vật liệu bị phá hủy.

Nếu năng lượng bề mặt vật liệu nào đó là γ thì khi phá hủy cần năng lượng ít nhất là 2γ (tạo hai bề mặt mới). Nếu δ là ứng suất có thể phá hủy vật liệu, $\delta^2/2E$ là mật độ năng lượng biến dạng đàn hồi (xem định luật Hook), thì năng lượng để tách mặt nguyên tử thành hai mặt có khoảng cách nguyên tử a sẽ phải cân bằng với năng lượng bề mặt γ:

$$\frac{\delta^2}{2E} = \frac{\gamma}{a} \Rightarrow \delta = (\frac{2\gamma E}{a})^{1/2} \approx \frac{E}{10}$$

Giá trị $E/10$ là giá trị thực nghiệm.

Griffit giải thích độ bền cơ thực tế nhỏ hơn độ bền lý thuyết là do trong vật liệu tồn tại những vết nứt nhỏ, tại đó tập trung ứng suất. Khi có ngoại lực tác dụng, phân bố lực tại một vết nứt nào đó có hình elip và hướng lực tác dụng lớn nhất là hướng theo trục $2c$:

$$\delta_{max} = 2\delta\sqrt{\frac{c}{\rho}}$$

trong đó: ρ - là bán kính cong của vết nứt.

Nếu $\rho \to 0$ thì $\delta_{max} \to \infty$, nghĩa là vật liệu có thể bị phá hủy ngay cả khi ngoại lực rất nhỏ. Thực tế, không thể có bán kính cong bằng không. Thay cho ρ là khoảng cách giữa các nguyên tử a. Orovan đưa ra đại lượng ứng suất phá hủy lý thuyết:

$$\delta = \sqrt{\frac{\gamma.E}{2c}}$$

Sự phá hủy vật liệu rất phức tạp, không có lý thuyết thống nhất giải quyết vấn đề này. Trong vật liệu gốm đa tinh thể, vết nứt phát triển dọc theo bề mặt hạt, nghĩa là có sự liên hệ trực tiếp giữa kích thước hạt và độ cong ρ trong mô hình Griffit. Kích thước hạt càng lớn vết nứt càng có kích thước lớn, làm giảm độ bền cơ của vật liệu. Điều này phù hợp với các kết quả thực nghiệm.

Thực tế, phần lớn các vật liệu gốm có cấu trúc lỗ xốp, nhiều số liệu thực nghiệm thỏa mãn phương trình thực nghiệm:

$$\delta = \delta_o.P^{-n}$$

trong đó: n - hằng số, thường $4 < n < 7$; P - phần thể tích lỗ xốp.

F. I. Baratta đưa ra mô hình chung về độ bền cơ cho vật liệu gốm:

$$\delta = \frac{\pi}{2} (\beta/\text{tg}\ \beta)^{1/2} \left(\frac{\delta_p}{\delta_c}\right) \frac{E\gamma}{d + L}$$

trong đó: $\beta = \dfrac{\pi d}{(2d + h)}$

L - chiều dài vết nứt, phụ thuộc vào kích thước hạt

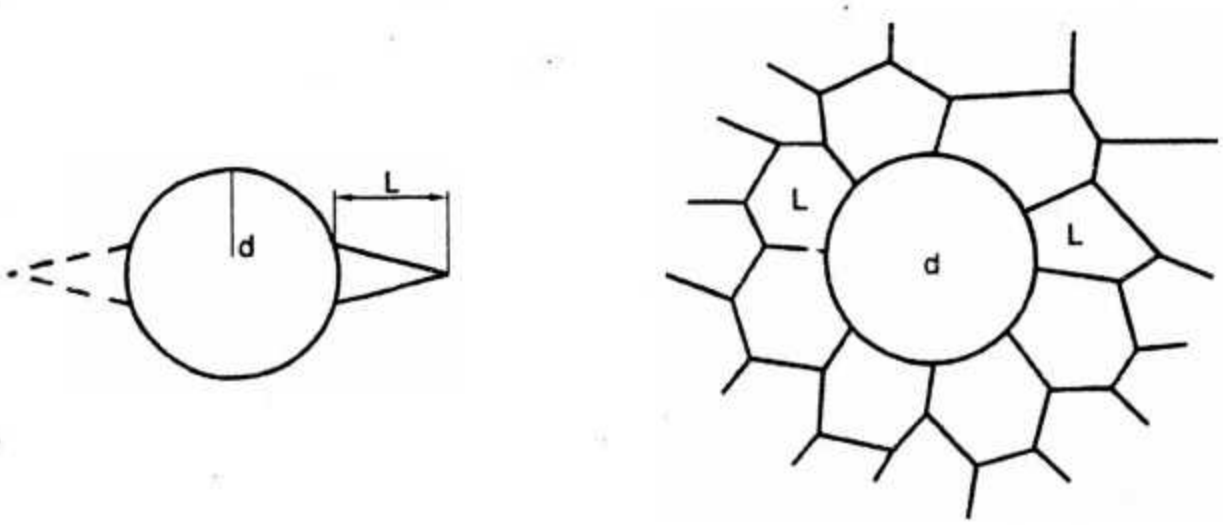
h - khoảng cách lỗ xốp

E - môđun Young;

γ - sức căng bề mặt

δ_p/δ_c - tỷ lệ lực lan truyền trong lỗ xốp (δ_p) với lực lan truyền trong lỗ xốp khi có thêm vết nứt ($d + L$) δ_c

d - bán kính lỗ xốp.



Vật liệu đa tinh thể

Hình 6.6 *Mô hình lỗ xốp và vết nứt trong vật liệu gốm.*
(F. I. Baratta and R. W. Rice)

Theo mô hình này, ảnh hưởng tới độ bền cơ là tổng chiều dài vết nứt và bán kính lỗ xốp ($d + L$). Mặc dù nguyên nhân hình thành và phát triển vết nứt còn phải bàn, nhưng với các gốm chỉ có một pha, kích thước hạt và độ xốp đóng vai trò quan trọng nhất tới độ bền cơ.

6.1.3.4 Sự phát triển hạt trong giai đoạn cuối của kết khối

Trong giai đoạn cuối của kết khối, với hệ đa tinh thể, mỗi hạt tiếp xúc với nhiều hạt khác, năng lượng bề mặt vì vậy lớn, hệ kém bền. Để giảm năng lượng tự do, các bề mặt hạt dịch chuyển tạo bề mặt cân bằng, hạt có kích thước nhỏ sẽ giảm cho tới khi mất hẳn, hạt với số mặt lớn sẽ tiếp tục phát triển, kích thước hạt trong hệ tăng.

Giữa hai hạt có bán kính r_1 và r_2 có bề mặt tiếp xúc chung, năng lượng tự do bề mặt tiếp xúc sẽ là:

$$\Delta G = \gamma.V(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2})$$

trong đó: ΔG - biến đổi năng lượng tự do Gibbs;

γ - năng lượng bề mặt

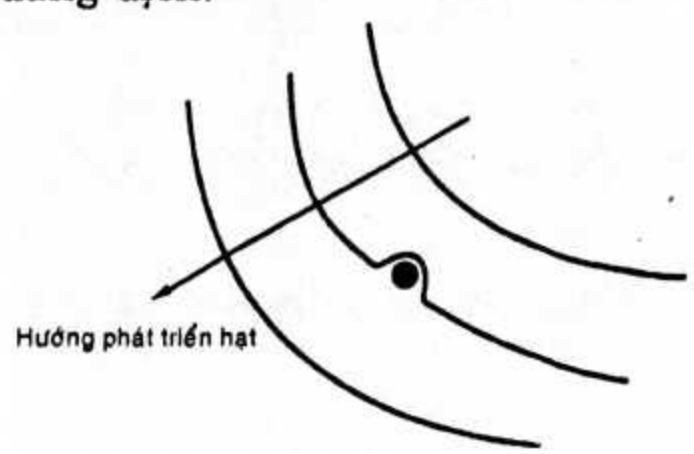
V - thể tích phần mol;

r_1 và r_2 - bán kính hai hạt tiếp xúc.

Khi nhiệt độ tăng, quá trình bề mặt sẽ theo hướng năng lượng tự do Gibs giảm: $\Delta G < 0 \Leftrightarrow r_1 < r_2$

Điều này có nghĩa là hạt lớn tiếp tục phát triển và hạt bé giảm kích thước.

Kích thước hạt trong hệ có xu hướng tăng trong giai đoạn cuối của kết khối. Nhưng khi kích thước hạt tăng, độ bền cơ của hệ lại giảm như đã phân tích ở trên. Để giảm quá trình phát triển hạt, trong kỹ thuật người ta dùng thủ pháp đưa những hạt pha khác có kích thước rất nhỏ lên bề mặt phân chia hạt vật liệu. Sự có mặt pha lạ sẽ ảnh hưởng tới hệ số khuếch tán trong quá trình phát triển hạt, cản trở sự phát triển bề mặt hạt. Một cách đơn giản nhất, có thể hiểu pha lạ (kể cả lỗ xốp), như hàng rào cản, hạt muốn phát triển cần thêm năng lượng lớn hơn để vượt qua hạt pha lạ. Tác dụng cản trở hạt phát triển phụ thuộc vào hàm lượng và kích thước hạt (H.6.7). Như vậy, kích thước hạt pha lạ càng nhỏ, phân bố càng đồng đều, hiệu quả tác dụng càng tăng. Khi sản xuất corund kết khối (α-Al_2O_3), người ta thường dùng các phụ gia như MgO, TiO_2 và Fe_2O_3 với hàm lượng rất nhỏ (0,1 + 0,5%), nhằm làm giảm kích thước bề mặt hạt. Để tăng hiệu quả, thường đưa phụ gia vào hệ qua dạng dung dịch.



Hình 6.7 *Biến đổi cấu hình giới hạn bề mặt khi có hạt pha lạ*

6.2 GỐM TRÊN CƠ SỞ OXIT TINH KHIẾT

Nhóm vật liệu này có chung đặc điểm công nghệ là:nguyên liệu từ bột oxit tinh khiết, tạo hình với những chất tạo dẻo hữu cơ, không có (hoặc rất ít) đất sét. Phối liệu có thể có lượng nhỏ phụ gia được nung tới kết khối thành vật liệu đa tinh thể có tổ chức hạt mịn với độ bền cơ, độ chịu lửa rất cao và những tính năng đặc biệt khác. Quá trình kết khối chủ yếu diễn ra ở pha rắn, hầu như không có biến đổi hóa học, sự có mặt pha lỏng (hay pha thủy tinh trong sản phẩm), thường làm xấu đi các tính chất cần thiết của vật liệu. Tổ chức hạt của sản phẩm đã kết khối đóng vai trò quan trọng nhất tới độ bền cơ. Loại vật liệu này còn có tên vật liệu kết khối hay vật liệu không có pha thủy tinh. Một số tính chất về vật liệu kết khối giới thiệu ở bảng 6.1.

Bảng 6.1 *Tính chất của một số vật liệu chịu lửa từ oxit kết khối*

	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Mật độ ($g.cm^{-3}$)	Độ cứng (Mohs)	Nhiệt độ sử dụng max (°C)	Nhiệt độ xuất hiện pha lỏng (°C)
Al_2O_3	2054	4,00	9	1950	–
BeO	2500	3,01	9	2400	2100
MgO	2826	3,58	6	2400	1600
ZrO_2	2710	5,56	6,5	2500	> 2300
ThO_2	3220	9,69	6,5	2700	> 2300
UO_2	2820	10,06	5,5	–	

6.2.1 Corund kết khối (α- Al_2O_3)

6.2.1.1 Giới thiệu chung

Al_2O_3 có nhiều dạng thù hình: α-; β-; θ-; δ-; γ-; η-; κ-.

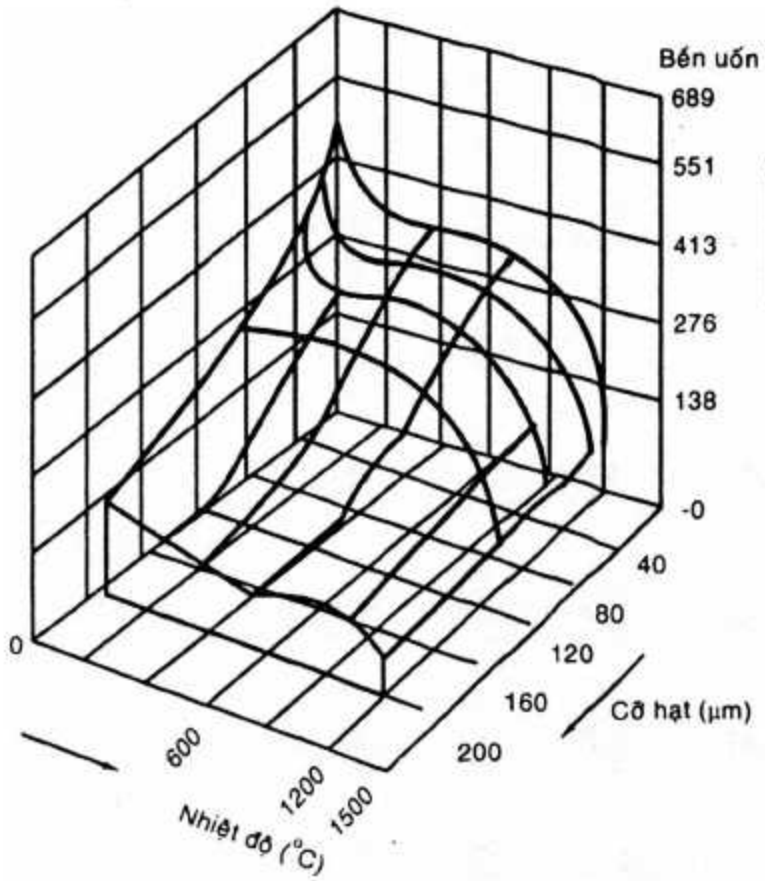
Trong tự nhiên Al_2O_3 nguyên chất là khoáng corund α-Al_2O_3. Dạng α-Al_2O_3 hình thành khi nung các dạng oxit nhôm tới khoảng nhiệt độ 1100 ÷ 1200°C. Sản phẩm bột xốp khi nung tiếp ở nhiệt độ cao 1400 ÷ 1900°C sẽ kết khối. Tùy thuộc vào yêu cầu chất lượng, sản phẩm kết khối có thể là:

- Corund tinh khiết kết khối, khi lượng tạp chất chỉ 1 – 2%.
- Corund kết khối khi hàm lượng tạp chất tới 5%
- Các sản phẩm gốm sứ cao nhôm là các vật liệu chứa tới 10% tạp chất.

Cần phân biệt rõ hàm lượng tạp chất và chủng loại sản phẩm. Do cơ chế quá trình kết khối, ảnh hưởng của các phụ gia tới quá trình kết khối có pha lỏng hoặc không có pha lỏng là khác nhau, nên công nghệ sản xuất cũng sẽ khác nhau.

Al_2O_3 dùng làm nguyên liệu sản xuất corund kết khối cần độ tinh khiết rất cao, hạn chế tạp chất lẫn vào nguyên liệu, đặc biệt là không nên lẫn các oxit kiềm. Tính chất của corund kết khối rất nhạy với sự có mặt của các oxit kiềm, do tạo liên kết không bền trong cấu trúc làm giảm rất mạnh độ bền cơ, bền nhiệt, bền hóa... của sản phẩm. Vì lý do này, corund kết khối có độ bền cơ cao hơn corund nóng chảy, do trong quá trình sản xuất corund nóng chảy luôn lẫn một lượng oxit kiềm trong chất chảy.

α-Al_2O_3 là một trong các oxit ổn định nhất. So với các dạng oxit khác, α- Al_2O_3 có giá trị năng lượng tự do nhỏ nhất, năng lượng liên kết lớn nhất. Nhờ ưu thế về độ bền cơ, bền hóa và những tính chất điện, corund kết khối trở nên vật liệu oxit có ứng dụng rất phổ biến trong kỹ thuật, trong y học và cuộc sống. Một số tính chất của α-Al_2O_3 kết khối trong bảng 6.2.



Hình 6.8 *Ảnh hưởng kích thước hạt và nhiệt độ nung tới độ bền uốn α-Al_2O_3 kết khối (Springs 1964)*

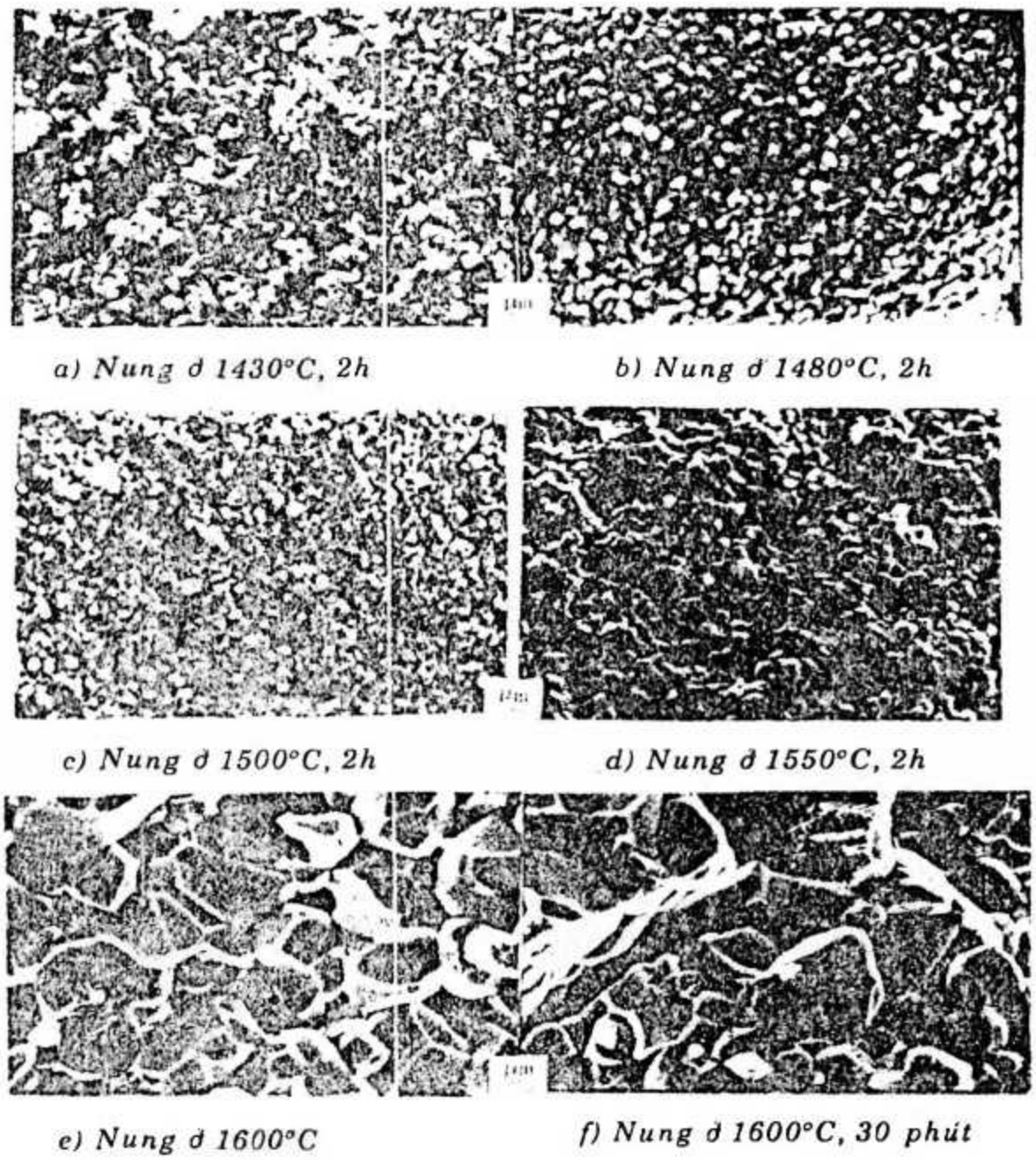
Bảng 6.2 *Đặc tính của α-Al_2O_3 kết khối*

Tính chất		Tính chất	
Độ tinh khiết (%)	99,7 ÷ 99,9	Môđun đàn hồi (*MPa*)	3.10^{-5} ÷ 4.10^{-5}
Khối lượng riêng ($g.cm^{-3}$)	3,99	Bền nén (*MPa*)	4000 ÷ 5000
Độ xốp (%)	0,2	Bền uốn (*MPa*)	200 ÷ 400
Kích thước hạt (μm)	0,003 ÷ 0,1	Độ cứng (*Mohs*)	9

Quy trình công nghệ sản xuất α-Al_2O_3 kết khối như sau:

- Chuẩn bị nguyên liệu bột mịn (cỡ hạt $d < 1\mu m$), các phụ gia, chất tạo dẻo hữu cơ hoặc chất kết dính, sau đó phối liệu theo tỷ lệ cần thiết.
- Tạo hình (ép, ép nhiệt, ép phun hoặc đổ rót).
- Nung sơ bộ (1000 ÷ 1100°C).
- Gia công cơ học, tạo hình dạng cần thiết với độ chính xác cao.
- Nung tới kết khối (1400 ÷ 1900°C).
- Gia công bề mặt (mài hoặc đánh bóng), hoàn thiện sản phẩm với chất lượng cần thiết.

Tổ chức hạt vật liệu α-Al_2O_3 kết khối có thể tham khảo trong hình 6.9.



a) Nung ở 1430°C, 2h *b) Nung ở 1480°C, 2h*

c) Nung ở 1500°C, 2h *d) Nung ở 1550°C, 2h*

e) Nung ở 1600°C *f) Nung ở 1600°C, 30 phút*

Hình 6.9 *Tổ chức hạt Al_2O_3 nung ở những nhiệt độ khác nhau. Trong trường hợp này, vật liệu có độ bền uốn lớn nhất khi nung ở 1480°C, kích thước hạt trung bình 1 ÷ 2μm*

6.2.1.2 Vai trò của MgO tới sự kết khối Al_2O_3

Những phụ gia như: MgO, TiO_2, MnO, FeO... (0,1 ÷ 0,5%) dùng cải thiện một số tính chất các sản phẩm từ Al_2O_3 kết khối. Để phân bố thành phần các phụ gia với hàm lượng nhỏ như vậy vào phối liệu đồng đều, thường dùng kỹ thuật đưa vào phối liệu qua dạng dung dịch. Ví dụ như trường hợp dùng phụ gia MgO, người ta đưa vào phối liệu qua các dung dịch nước các muối $Mg(NO_3)_2$ hoặc $MgCl_2$.

Al_2O_3 kết khối với phụ gia MgO là sản phẩm rất quan trọng trong nhiều lĩnh vực công nghệ hiện tại, bởi MgO có tác dụng tăng nhanh quá trình kết khối Al_2O_3, làm tăng độ bền cơ của sản phẩm. Khi có MgO từ 0,1 ÷ 0,5% kích thước hạt corund kết khối mịn và đồng đều hơn, khối lượng riêng của corund kết khối có thể đạt giá trị xấp xỉ giá trị lý thuyết (3,99 so với $4g.cm^{-3}$).

Cơ chế ảnh hưởng của MgO tới quá trình kết khối Al_2O_3 còn chưa được giải thích đầy đủ, có thể theo hai cơ chế như sau:

- Hai ion Al^{3+} được thế bởi hai ion Mg^{2+} với sự tạo lỗ trống "dương"
- Hai ion Al^{3+} được thế bởi ba ion Mg^{2+}, Mg^{2+} dư lẫn vào ô mạng.

Theo cả hai cơ chế trên, khi hàm lượng MgO thích hợp (trong khoảng 0,1 ÷ 0,5% khối lượng), hệ số khuếch tán của ion O^{2-} tăng, trong khi hệ số khuếch tán ion Al^{3+} giảm, phù hợp với những mô hình cho rằng quá trình kết khối Al_2O_3 được điều khiển bởi khuếch tán thể tích ion Al^{3+}. Hệ số khuếch tán trong mẫu có MgO và không có MgO ở 1300°C là:

$$D_{MgO} = 5{,}9.10^{-16} cm^2.s^{-1} \quad \text{và} \quad D = 0{,}77.10^{-16} cm^2 s^{-1}$$

Hiệu quả tác dụng của MgO trong quá trình kết khối Al_2O_3 rất phức tạp và phụ thuộc nhiều yếu tố như thành phần hóa, kích thước hạt, nồng độ và phân bố MgO, phương pháp tạo hình và chế độ nung.

Cũng có thể giải thích cơ chế tác dụng của MgO do tạo trên bề mặt hạt Al_2O_3 một lớp khoáng spinel giới hạn sự phát triển hạt và tái kết tinh. Khi hàm lượng MgO tăng quá giới hạn nào đó, độ bền cơ giảm do liên kết spinel kém liên kết của corund.

6.2.1.3 Vai trò của TiO_2 tới sự kết khối của Al_2O_3

Phụ gia TiO_2 (0,1 ÷ 0,4% khối lượng) cũng có tác dụng tăng quá trình kết khối Al_2O_3 và cũng có thể giải thích tác dụng của nó do tăng nồng độ lỗ trống. Để tiện theo dõi, một số quan điểm về phản ứng pha rắn được trình bày lại như sau:

Quá trình biến đổi sai sót tinh thể được xem như phản ứng pha rắn, có thể diễn tả một cách thuận tiện bằng các phương trình phản ứng hóa học. Một phần tử A cấu tạo nên chất (phân tử, nguyên tử hoặc ion) có thể ở các vị trí:

1- Nút mạng cân bằng, ta ký hiệu A_A

2- Nếu *A* xen giữa nút mạng, ta ký hiệu A_i và vị trí lẽ ra phải có phần tử *A* lúc này là lỗ trống, được ký hiệu là V_A.

3- Vị trí lỗ trống giữa nút mạng mà phần tử *A* có thể chiếm chỗ, nhưng tạm thời không có *A* được ký hiệu V_i.

Như vậy, tinh thể chất *A* lý tưởng có thể diễn tả như sau:

$$A_{lt} = A_A$$

(Tinh thể A chỉ ở vị trí nút mạng cân bằng).

Tinh thể thực luôn có những sai sót:

$$A_{th} = A_A + V_A + A_i$$

(Tinh thể A_{th} gồm những phần tử A_A cân bằng, một số lỗ trống có nồng độ V_A và các phần tử A xen lẫn giữa nút mạng A_i).

Một dạng sai sót có thể là:

$$A_{th} = A_A + V_A$$

(Tinh thể thực A_{th} gồm những phần tử A_A cân bằng, một số lỗ trống V_A có nồng độ $[V_A]$)

Quá trình kết khối trong trường hợp này được hiểu là quá trình giảm nồng độ V_A, tức là quá trình $[V_A] \rightarrow$ O. Về hình thức, đó có thể là quá trình các phần tử A_i khuếch tán vào V_A hoặc lỗ trống V_A dịch chuyển khỏi không gian ô mạng tinh thể.

Tương tự như vậy, với trường hợp của hợp chất tinh thể *AB*, ta có thể hình dung như sau:

$$AB_{lt} = A_A + B_B + V_i$$

(AB_{lt} chỉ gồm những phần tử A_A và B_B cân bằng).

$$AB_{th} = A_B + B_A + V_A + V_B + A_i + B_i$$

Tinh thể thực AB_{th} có thể có sự thay thế lẫn nhau của các phần tử *A* và *B* ở vị trí cân bằng, sai sót ô trống V_A và V_B, có sự xen lẫn vào vị trí nút mạng của các phần tử A_i và B_i. Trường hợp này, để cho gọn, các phần tử cân bằng A_A và B_B đương nhiên được hiểu là tồn tại. Nồng độ một kiểu sai sót nào đó kể trên có thể bằng hoặc khác không.

Xét theo nguyên lý cân bằng tĩnh điện: sự thế lẫn nhau giữa các phần tử có thể tạo nên sự thay đổi điện tích tại điểm cân bằng. Tại vị trí xảy ra quá trình trao đổi, có thể xảy ra hiện tượng "đủ", "thiếu" hoặc "thừa" điện tích.

Ta quy ước ký hiệu:

1- Nếu sự thay thế "đủ" điện tích, thêm số mũ "o" (một số tài liệu dùng ký hiệu chữ "×"). Ký hiệu A_B° hoặc A_B^{x} được hiểu là quá trình thế A vào vị trí của B không gây biến đổi điện tích. Ví dụ, Cr_{Al}° được hiểu là Cr^{3+} thay thế Al^{3+} nên không gây hiệu ứng về điện tích.

2- Nếu sự thế xảy ra làm dư điện tích:

- Âm hơn, ta ký hiệu dạng mũ bởi dấu phẩy ","
- Dương hơn, ta ký hiệu dạng mũ bởi các chấm "."

Ví dụ: $V_{AL}^{'''}$ ta hiểu đây là sự tạo lỗ trống của Al với sự "âm" hơn, còn nếu $V_{AL}^{\bullet\bullet\bullet}$ ta hiểu đó là sự tạo lỗ trống Al với sự "dương" hơn.

Đơn vị của điện tích trong trường hợp này dùng ký hiệu *e* (cho điện tích âm; *h* cho lỗ trống đơn vị và "+" cho điện tích dương. Cũng có thể hiểu điện tích dương 1 là sự thiếu hụt 1*e*.

Ví dụ, với tinh thể muối ăn NaCl:

$$NaCl_{lt} = Na_{Na}^{\circ} + Cl_{Cl}^{\circ} + V_i$$

Khi có tác động chuyển động nhiệt (rang muối), clo bay hơi:

$$Cl_{Cl}^{\circ} = 1/2\ Cl_2\uparrow + V_{Cl}^{'}$$

Tinh thể muối ăn thực:

$$NaCl_{th} \longrightarrow V_{Cl}^{'} + Na_{Na}^{\circ}$$

$V_{Cl}^{'}$ là những lỗ trống có khả năng hấp thụ chọn lọc các bước sóng ánh sáng khác nhau (tâm màu) và đó là lý do giải thích màu của muối ăn trong trường hợp này.

Với các quá trình xảy ra chỉ ở pha rắn, trong những trường hợp tạp chất (hay chất khoáng hóa) rất ít, dùng những khái niệm đã trình bày ở trên để giải thích, tìm hiểu cơ chế quá trình thuận lợi hơn các phương pháp khác rất nhiều, đặc biệt với quá trình kết khối.

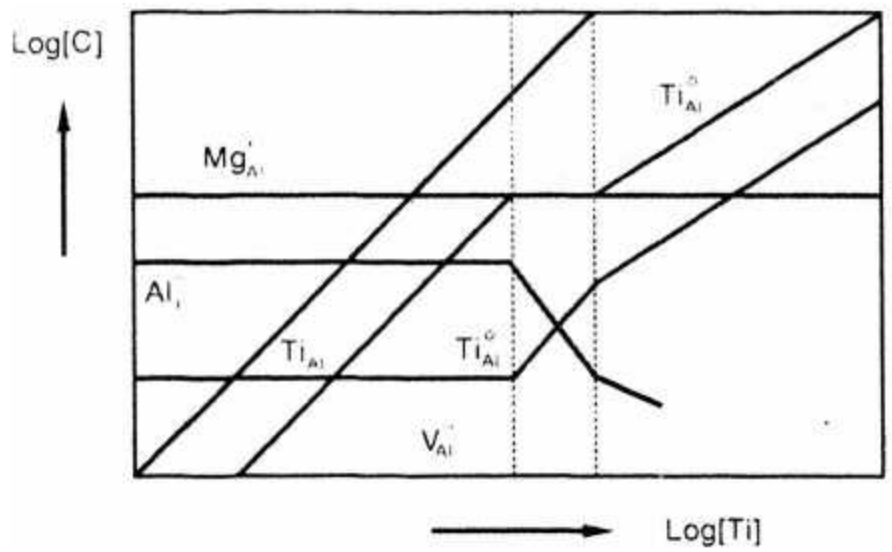
Ta tiếp tục xét quá trình ảnh hưởng của TiO_2 hoặc MgO (đã nói ở phần trên) tới quá trình kết khối của Al_2O_3.

TiO_2 như chất thay thế đồng hình trong Al_2O_3 có thể ở hai dạng hóa trị Ti^{3+} và Ti^{4+} (Ti_{Al} và Ti°_{Al}). Cơ chế thay thế có thể là:

- Bốn ion Al^{3+} được thế bởi hai ion Ti^{4+} với sự tạo một ion O^{2-} riêng biệt.
- Một ion Al^{3+} được thế bởi một ion Ti^{3+} không tạo lỗ trống.

Phương trình phản ứng giữa Ti_{Al} và Ti°_{Al}:

$$3Ti_{Al} + \frac{3}{4}O_{2\,(k)} = 3Ti^{\circ}_{Al} + V_{Al}''' + O_o$$



Hình 6.10 *Quan hệ log [Ti]-log[C] với [C] là nồng độ sai sót*

Hằng số cân bằng của phản ứng:

$$K_{cb} = \frac{[Ti^0_{Al}]^3.[V'''_{Al}]}{[Ti_{Al}]^3.P^{3/4}_{O_2}}$$

trong đó V_{Al}''' là lỗ trống Al.

Khi nồng độ phụ gia và áp suất hơi không đổi, quá trình khuếch tán tăng khi tăng nồng độ Ti, hệ số khuếch tán sẽ tỷ lệ với nồng độ ô trống:

$$D \sim [V_{Al}'''] = K_2.[Ti_{Al}]^3 \sim K_2'[Ti]^2, \text{ với } K_2' = \frac{K_1 P^{3/4}_{O_2}}{[Ti^0_{Al}]^3}$$

và: $[Ti_{Al}] + [Ti^{\circ}_{Al}] = Ti >> [Ti^{\circ}_{Al}]$

Mô hình như trên phù hợp với thực nghiệm, khi nồng độ TiO_2 đủ lớn. $[Ti^{\circ}_{Al}]$ có ảnh hưởng rõ ràng tới sự tạo sai sót khi nồng độ thấp và do đó tăng cường quá trình khuếch tán. Khi nồng độ TiO_2 cao, hệ số khuếch tán biến đổi ít hơn và khi đó TiO_2 không ảnh hưởng nhiều tới quá trình khuếch tán.

6.2.2 ZrO_2 ổn định

Gốm kết khối từ ZrO_2 là chủng loại gốm cao cấp. Hạn chế của gốm loại này là biến đổi thù hình ở 1100°C từ dạng một phương thành dạng bốn phương, kèm theo biến đổi thể tích đáng kể (mật độ chuyển từ 5,56 thành 6,10$g.cm^{-3}$) có thể làm nứt vỡ sản phẩm.

Để ổn định thể tích, người ta phải dùng các phụ gia ổn định, phổ biến nhất là CaO và Y_2O_3 (hàm lượng 5 ÷ 15% khối lượng). Những phụ gia này tạo dung dịch rắn bền vững với ZrO_2, sản phẩm sẽ ở dạng tinh thể lập phương bền vững cho tới trên 2300°C. Trong thực tế không dùng ZrO_2 tinh khiết, *các sản phẩm thương mại có tên ZrO_2 ổn định.*

Nguyên liệu sản xuất là bột ZrO_2 được làm đồng nhất với hàm lượng phụ gia cần thiết, nung 1500 ÷ 1800°C tạo vật liệu ZrO_2 ổn định hoặc nấu chảy trong lò điện. Sau khi có bột ZrO_2 ổn định tạo hình sản phẩm rồi đem nung kết khối. Sản phẩm kết khối hoàn toàn ở nhiệt độ 1900°C hoặc khi ép nóng sẽ kết khối ở nhiệt độ từ 1000°C. Sản phẩm từ ZrO_2 ổn định có độ chịu lửa cao (có thể sử dụng ở 2400°C) nhưng độ bền nhiệt rất kém, độ dẫn nhiệt thấp, rất bền hóa, thường dùng trong các lò luyện kim (cốc rót thép).

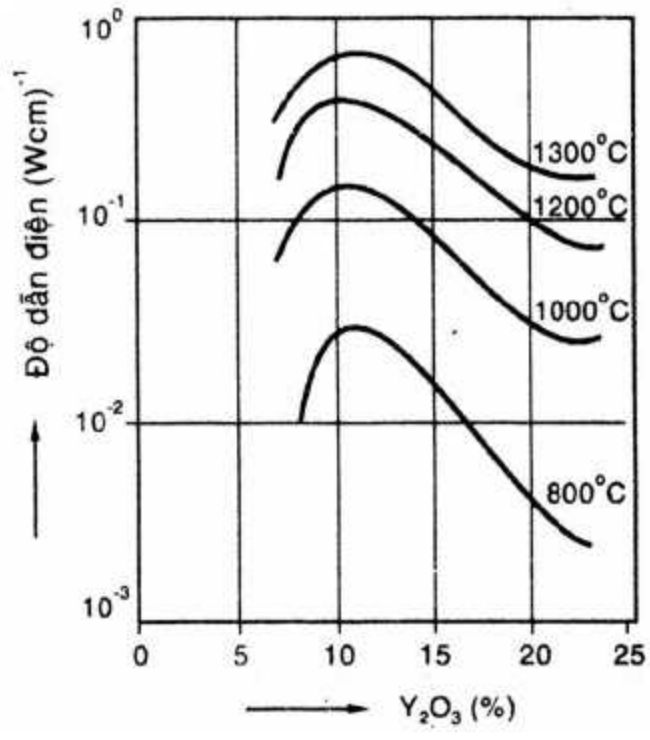
Sản phẩm ZrO_2 ổn định có độ dẫn điện tương đối cao khi phụ gia là Y_2O_3, do đó người ta dùng vật liệu này làm điện trở gốm ở nhiệt độ cao. Từ 1000°C trở lên, khi điện áp đủ lớn, cặp điện trở dẫn điện. Để đạt tới 1000°C, phải dùng phương pháp đốt khác.

Giải thích khả năng độ dẫn điện cao của gốm ZrO_2 ổn định là do các cation thế có hóa trị thấp, tạo lỗ trống O^{2-}. Thực nghiệm ghi nhận giá trị số chuyển của O^{2-} trong hệ ZrO_2-CaO và ZrO_2-Y_2O_3 xấp xỉ 1. Từ đó, người ta cho rằng điện tích dịch chuyển trong vật liệu chủ yếu là O^{2-}. Loại vật liệu mới hơn (năm 1984) trên cơ sở ZrO_2 ổn định với tính dẫn ion NASICON là dung dịch rắn dạng $Na_{1+x}Zr_2\ Si_xP_{3-x}O_{12}$ với khả năng thế bởi các cấu tử khác. Tính dẫn của ZrO_2 ổn định chỉ ra trên hình 6.11.

ZrO_2 ổn định còn được dùng như chất điện ly rắn cho các pin nhiệt. Pin với các chất điện ly này được dùng để xác định oxy trong khí hoặc trong môi trường lỏng ở nhiệt độ cao. Chất điện ly rắn còn được dùng để khử oxy trong kim loại nóng chảy, lấy khí oxy từ hỗn hợp khí.

Trong thập niên 70 của thế kỷ XX, những nghiên cứu gốm ZrO_2 ổn định đã giải thích rõ cơ chế gãy nứt trong vật liệu, từ đó người ta có thể chế tạo vật liệu gốm có tính dẻo ở nhiệt độ cao. Một phần ZrO_2 khi gia công nhiệt không chuyển thành dạng lập phương bền vững, mà trong sản phẩm có một phần dạng một phương, một phần ở dạng bốn phương là những dạng thù hình ở nhiệt độ thấp. Trong tổ chức hạt rất mịn ($0,1 \div 1 \mu m$), chúng liên kết chặt chẽ ở pha rắn.

Ở nhiệt độ 1100°C, xảy ra biến đổi nhanh ZrO_2 bốn phương thành một phương theo cơ chế mactenxit gây ứng suất cơ. Ngược lại ứng suất cơ làm biến đổi dạng một phương thành bốn phương. Kết quả năng lượng tạo vết nứt do shock nhiệt bị hấp thụ, vết nứt không phát triển. Vật liệu đạt độ bền uốn tới $690MPa$ (các sản phẩm gốm thông thường có độ bền uốn khoảng $200MPa$). Vật liệu chịu mài mòn, rất bền nhiệt, có thể dùng làm chi tiết cho động cơ đốt trong, động cơ diezel (vòng bi, piton và xilanh, vỏ động cơ). Rất nhiều ý kiến cho rằng, đây chính là vật liệu tương lai cho các loại động cơ đốt trong.



Hình 6.11 *Độ dẫn điện của vật liệu hệ ZrO_2-Y_2O_3*

6.2.3 BeO kết khối

Vật liệu gốm có độ dẫn nhiệt đặc biệt cao, tương đương với grafit và kim loại, nhờ đó rất bền nhiệt. Có tính điện môi ở nhiệt độ cao, thường dùng trong kỹ thuật điện và điện tử. BeO kết khối còn được dùng làm tấm chắn trong các lò phản ứng hạt nhân do có khả năng ngăn cản chùm tia nơtron.

Quy trình công nghệ vẫn như những gốm khác, được đặc trưng bởi các giai đoạn như sau:

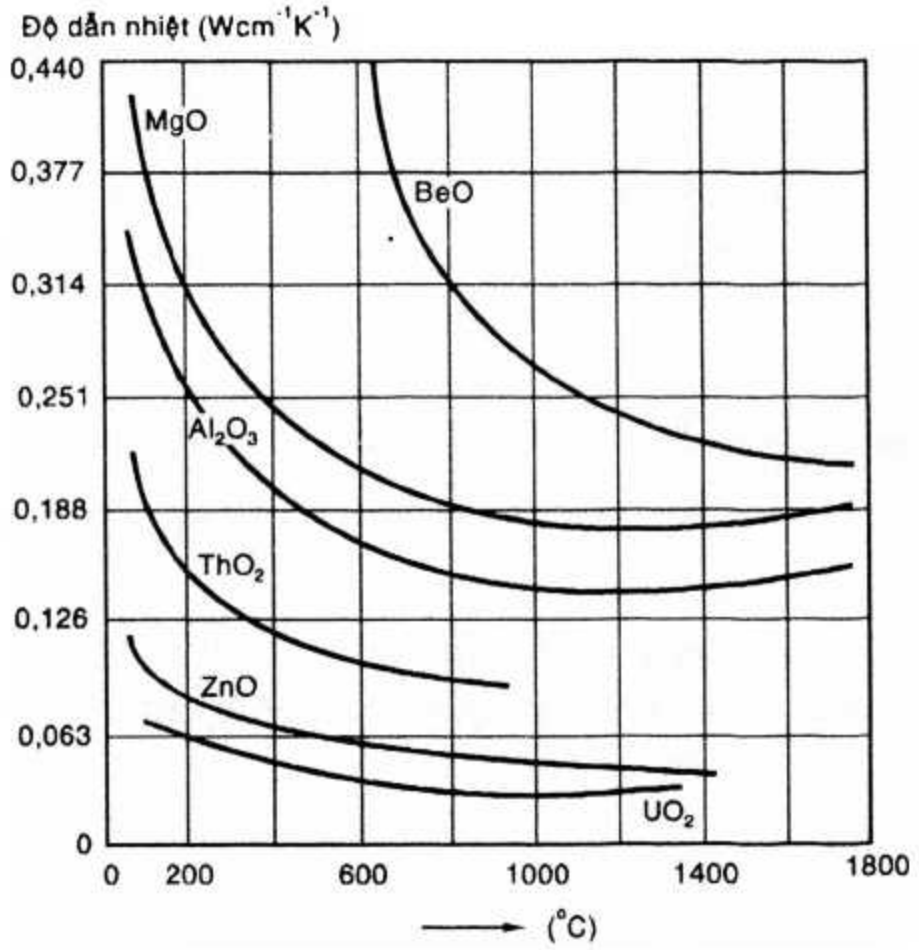
- Nung oxit BeO làm nguyên liệu ($1700 \div 1800$°C).
- Nghiền mịn rồi tạo hình với những chất tạo dẻo thích hợp.
- Nung kết khối sản phẩm ở nhiệt độ cao, khoảng 1880°C.

Nhiệt độ chảy khoảng 2500°C. Điều đáng chú ý là BeO kết khối không được dùng ở nhiệt độ cao do dễ chảy trong môi trường không khí từ 1650°C (tác dụng mạnh với hơi nước trong không khí). Ở điều kiện bình thường BeO rất độc.

6.2.4 Các vật liệu oxit khác

MgO kết khối là vật liệu được biết từ lâu, mặc dù có nhiệt độ chảy rất cao (2826°C) nhưng ít được nhắc tới do độ bền nhiệt rất kém (hệ số dãn nở quá cao). Để khắc phục nhược điểm này, người ta dùng phụ gia LiF, hoặc NaF (Rice, 1971) sản xuất các tấm MgO đa tinh thể trong suốt.

Nguyên liệu chính sản xuất MgO kết khối là nhiệt phân $Mg(OH)_2$ hoặc manhezite $MgCO_3$ ở 1100 ÷ 1300°C. Bột MgO được nghiền mịn, trộn với các phụ gia như B_2O_3, V_2O_5... rồi tạo hình (ép bán khô hoặc đúc rót). Sau đó, nung tiếp tới kết khối ở nhiệt độ cao (1700 ÷ 1800°C). Vật liệu từ MgO thường dùng làm các nồi nấu kim loại trong công nghiệp luyện kim.



Hình 6.12 *Độ dẫn nhiệt của các vật liệu từ oxit đa tinh thể có mật độ gần với lý thuyết*

ThO_2 kết khối là oxit có nhiệt độ chảy cao (3220°C), đây là oxit rất bền hóa, thường dùng làm nồi nấu trong luyện kim. Khi dùng phụ gia CeO_2, vật liệu có khả năng phát xạ ánh sáng, có thể dùng làm nguồn sáng trong môi trường khí. Với lượng nhỏ tạp chất thích hợp, ThO_2 còn có tính bán dẫn.

Khi dùng phụ gia oxit hóa trị thấp (CaO, Y_2O_3), trong cấu trúc lập phương của ThO_2 sẽ xuất hiện những ion oxy dư và mang tính dẫn điện ion. So với dung dịch rắn ZrO_2 thì tính dẫn kém hơn nhưng ion oxy dư ngay cả ở áp suất rất thấp. Nhờ có tính chất này và khả năng bền trong sôda nóng chảy nên ThO_2 kết khối được dùng trong các kết cấu xác định oxy trong môi trường sôđa lạnh của những lò phản ứng nhanh.

UO_2 kết khối có nhiệt độ chảy cao dùng làm thanh nguyên liệu phân rã trong lò phản ứng hạt nhân. UO_2 có khả năng làm việc ở nhiệt độ cao hơn Uran kim loại và hiệu quả nhiệt cao hơn. UO_2 trong không khí dễ oxy hóa thành U_3O_8 và trên 750°C lại phân hủy thành dạng oxy hóa thấp. Nguyên liệu chứa nhiều oxy hơn (ví dụ $UO_{2,17}$) dễ kết khối hơn. Do đó, muốn không làm tăng khối lượng riêng của sản phẩm cần ép nóng trong khuôn grafit ở môi trường khử.

SnO_2 hoặc **Sb_2O_3** kết khối là những chất bán dẫn, được dùng như điện cực nấu thủy tinh chì trong lò điện (thanh điện cực molybden thông thường bị ăn mòn mạnh trong thủy tinh chì).

6.3 GỐM TỪ CARBID, NITRID, BORID VÀ SILICID

Đây là nhóm vật liệu có nhiệt nóng chảy rất cao và có những tính chất nhiệt vật lý rất đặc biệt. Nhóm hợp chất này còn có tên là vật liệu không oxy, hoặc không có pha thủy tinh. cùng nhóm gốm từ oxit tinh khiết là những chất có nhiệt độ nóng chảy cao nhất mà chúng ta được biết. Khác với nhóm vật liệu từ oxit có liên kết chủ yếu là liên kết ion, liên kết hóa học đặc trưng của nhóm vật liệu này là cộng hóa trị (ví dụ: SiC, B_4C, Si_3N_4, BN) hoặc liên kết kim loại (ví dụ: TiC, UC, WC, TaC, TiN).

Đặc trưng ô mạng cấu trúc của nhóm vật liệu này là các ion kim loại nằm ở vị trí nút mạng, cấu tử thứ hai nhờ có kích thước tương đối nhỏ, thỏa mãn điều kiện có thể xen lẫn vào những

khoảng trống trong không gian cấu trúc tạo dung dịch rắn lẫn. Vì vậy, các hợp chất này thường có thành phần không tỷ lượng.

Để nung kết khối những vật liệu này, cần nhiệt độ nung cao trong môi trường khử. Một số vật liệu cần điều kiện kết khối đặc biệt (ví dụ SiC, BN), cơ chế kết khối ngoài khuếch tán ô trống còn phải tính tới quá trình chuyển khí lẫn vào trong mạng cấu trúc. Môi trường nung luôn đóng vai trò quan trọng trong quá trình kết khối. Trước hết, môi trường cần không chứa oxy và có thể trong môi trường phải chứa khí cần thế vào trong mạng lưới tinh thể kim loại.

Cấu trúc oxit đặc trưng là các đa diện phối trí, trong đó các ion oxy có kích thước tương đối lớn nằm ở vị trí đỉnh các đa diện phối trí bao quanh ion kim loại có kích thước tương đối nhỏ hơn nằm ở vị trí tâm các đa diện phối trí. Tính chất đặc trưng là giòn, cách điện và nhiệt độ nóng chảy cao. Với các chất có liên kết cộng hóa trị, các nguyên tử dùng chung vỏ electron, tính chất đặc trưng là cứng, nhiệt độ nóng chảy cao và cách điện. Với các chất có liên kết kim loại, các cation nằm trong đám mây electron rất linh động, vì vậy chúng có tính dẫn điện rất cao. Với dung dịch rắn lẫn, điều kiện cần là bán kính phần tử lẫn phải đủ nhỏ, theo Hagg: $r_a/r_b < 0,59$. Bán kính nguyên tử nitơ là $0,071A^o$ của cacbon là $0,077A^o$ có thể lẫn vào mạng tinh thể kim loại tạo nhóm nitrid hoặc carbid, trong khi bán kính nguyên tử oxy là $0,132A^o$ không lẫn vào trong cấu trúc được.

6.3.1 Các hợp chất carbid

Bao gồm một lớp khá lớn các hợp chất của cacbon với các kim loại như: Be, B, V, W, Hf, Fe, Si, Ca, Mn, Mo, Nb, Ta, Ti, Th, U, Cr, Zr. Có ý nghĩa thực tiễn nhất hiện tại là các carbid silic (SiC), carbid bor (BC). Chúng có tính chất đặc biệt là nhiệt độ nóng chảy rất cao (có thể nói đây là nhóm hợp chất có nhiệt độ nóng chảy cao nhất), độ cứng cao, dẫn điện và dẫn nhiệt khá tốt tùy theo nhiệt độ, tính chất khá ổn định, bền ngay cả trong môi trường oxy hóa.

Sản xuất các vật liệu carbid gồm hai giai đoạn:

- Chuẩn bị nguyên liệu dạng bột (tổng hợp từ các nguyên tố, khử các oxit tương ứng...).
- Tạo hình với những chất tạo dẻo thích hợp và nung ở nhiệt độ cao cho tới kết khối.

Các vật liệu carbid tương đối khó kết khối, vì vậy thường phải dùng kỹ thuật ép nóng hoặc kết khối trong phản ứng, kết khối với lượng nhỏ pha lỏng và có thể tạo lớp mỏng với kỹ thuật ngưng tụ từ pha hơi hoặc phun trong môi trường plazma.

1- SiC *(carbid silic hoặc carborund)*

Sic là hợp chất quen thuộc nhất trong các loại carbid, trong tự nhiên gặp ở dạng bột trắng từ các thiên thạch. SiC có độ cứng cao (độ cứng theo thang Mohs là 9, chỉ thua kim cương), thường dùng làm bột mài. Đá mài là bột mài kết dính lại bằng chất kết dính vô cơ hoặc hữu cơ, hoặc nung kết khối thành khối định hình rắn chắc.

Ứng dụng quan trọng dễ thấy của carbid silic là làm các thanh đốt trong các lò công nghiệp (thường gọi là thanh silic), nồi nấu kim loại, hoặc tấm kê trong lò nung gốm. Độ dẫn điện của β-SiC ở 20°C là $10^{-5}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$. Độ dẫn điện của SiC tăng khi nhiệt độ tăng. Ở 1300°C, độ dẫn điện là $10^{-1}\Omega^{-1}cm^{-1}$. Thanh SiC dòn rất dễ gãy, điều này cần chú ý khi sử dụng lò thanh đốt SiC.

SiC còn dùng như vật liệu chịu lửa cao cấp, làm phụ gia tăng tính chịu lửa cho sammot, cao nhôm... Nhưng ứng dụng được coi là quan trọng nhất của carbid silic liên quan tới tính bán dẫn của nó, SiC được dùng làm detector, các loại điện trở phi tuyến.

Ở nhiệt độ thường, SiC rất bền axit, không bị phá hủy bởi các hóa chất thông thường, trừ hỗn hợp axit HNO_3 và HF.

SiC không bền kiềm, có thể bị phân hủy bởi kiềm theo phản ứng:

$$SiC + Na_2CO_3 + O_2 = Na_2SiO_3 + 2CO$$

$$SiC + 2KOH + 2O_2 = K_2SiO_3 + CO_2 + H_2O$$

Trong môi trường khí, SiC bền trong môi trường khí hydro và khí CO, CO_2 ngay cả ở nhiệt độ cao, nhưng không bền trọng môi trường các khí clo và flo:

$$SiC + 2Cl_2 = SiCl_4 + C \text{ (ở 100°C)}$$

$$SiC + 4Cl_2 = SiCl_4 + CCl_4 \text{ (ở 1100} \div \text{1200°C)}$$

SiC bắt đầu phản ứng với N_2 ở 1400°C, tạo nitrid, phản ứng với khí lưu huỳnh ở 1100°C. Phản ứng với O_2 ở 800°C:

$$SiC + 3O_2 = 2\ SiO_2 + 2CO$$

Ở 1380°C phản ứng với hơi nước:

$$SiC + 4H_2O = SiO_2 + CO_2 + 4H_2$$

Bột SiC được sản xuất bằng cách khử SiO_2 bằng than cốc trong lò điện ở nhiệt độ cao (2000 ÷ 2200°C). Phản ứng khi đốt nóng hỗn hợp quắc với than cốc hoặc than antraxit như sau:

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO - 126\ Kcal/mol$$

Cũng có thể tổng hợp trực tiếp từ Si và C. Trường hợp này, có thể tạo thành cả Si_2C và Si_3C_5 trong sản phẩm.

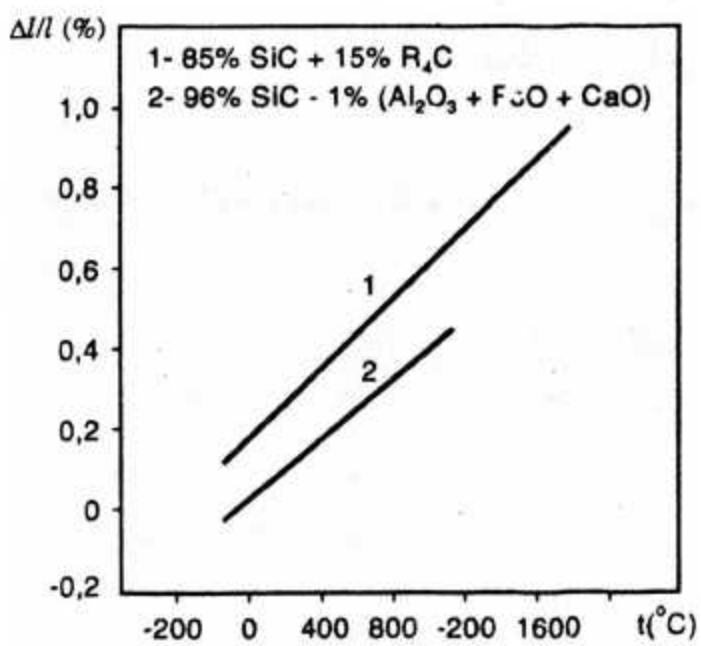
Bảng 6.3 *Các dạng biến đổi thù hình của SiC*

Dạng thù hình	Mạng tinh thể	Dạng thù hình	Mạng tinh thể
α- SiC_I	thoi	α- SiC_V	thoi
α- SiC_{II}	sáu phương	α- SiC_{VI}	thoi
α- SiC_{III}	sáu phương	β- SiC_{IX}	lập phương
α- SiC_{IV}	thoi		

Tùy độ tinh khiết của nguyên liệu, bột SiC thu được có màu xanh hoặc đen. Thanh đốt được làm từ bột SiC với lượng dư Si rất nhỏ. Bột Si sẽ phản ứng với bột cacbon (thường ở dạng mồ hóng, đóng vai trò như chất kết dính giúp tạo hình) và kết thành khối SiC rắn chắc, gọi là SiC thứ sinh. Đôi khi vẫn dùng đất sét làm chất kết dính nhưng hiệu quả kém hơn.

Những dạng thù hình của SiC được chỉ ra trong bảng 6.3. Dạng β-SiC có mạng tinh thể lập phương kiểu ô mạng kim cương, trong đó Si và C thay thế nhau lần lượt ở vị trí nút mạng. α-SiC có dạng mạng tinh thể thoi và sáu phương.

Trong các vật liệu sản xuất bằng phương pháp kết khối trong phản ứng, dạng β-SiC chiếm ưu thế. Trong



Hình 6.13 *Quan hệ hệ số dãn nở tương đối - nhiệt độ của SiC*

khoảng nhiệt độ 1600 ÷ 2000°C β-SiC chuyển thành hỗn hợp α-SiC (nhiều tài liệu đưa ra số liệu 2100°C). Ở nhiệt độ 2700°C SiC phân hủy thành Si và C (grafit). Hệ số dãn nở nhiệt của SiC trong vùng làm việc (tới 1600°C), vì vậy không có bước nhảy đột ngột.

Trong môi trường oxy hóa, bắt đầu từ 1000°C trên bề mặt hạt SiC bắt đầu có phản ứng tạo SiO_2. Thanh đốt SiC trong môi trường oxy hóa chịu được nhiệt độ 1500 ÷ 1600°C, trong môi trường khử có thể chịu được tới 2200°C. Để tăng độ bền của thanh đốt trong môi trường oxy hóa, người ta cho thêm nitrid silic Si_3N_4, là chất có khả năng tạo liên kết dạng sợi giữa các hạt carbid.

Kỹ thuật mới sản xuất SiC bằng phương pháp ép nóng hoặc kết khối trong phản ứng hỗn hợp SiC và grafit trong hơi Si. Hoặc có thể sản xuất SiC mật độ cao (đạt tới 98% mật độ lý thuyết) bằng phương pháp kết khối bột β-SiC siêu mịn với phụ gia bor và cacbon (dạng grafit) ở 2000°C trong môi trường khí trơ.

***2- B_4C** (carbid bor)*

B_4C là carbid phổ biến trong kỹ thuật chỉ sau SiC. Bor và cacbon có thể tạo hai dạng hợp chất là $B_{13}C_2$ và B_4C cùng có cấu trúc mạng tinh thể thoi, nhưng chỉ B_4C có ứng dụng kỹ thuật.

B_4C có nhiệt độ nóng chảy rất cao, khoảng 2350 ÷ 2500°C, tùy độ tinh khiết; độ cứng cũng rất cao (9,3 theo thang Mohs) do đó được dùng trong các chi tiết chống mài mòn, làm bột mài kim loại siêu cứng. B_4C với phụ gia C (grafit) có khả năng hấp thụ tia nơtron rất tốt, nhờ vậy được dùng làm thanh điều khiển và tấm chắn trong các lò phản ứng hạt nhân.

Bột carbid bor được sản xuất từ phản ứng của B_2O_3 với than cốc ở nhiệt độ 2600°C. Sản phẩm bột (màu đen) sau đó được ép nóng cho kết khối, có thể đạt 99% mật độ lý thuyết.

***3- UC** (carbid uran)*

Uran cũng có thể tạo nhiều hợp chất với cacbon, như UC, U_2C_3, UC_2 (α- và β-), trong đó cũng chỉ UC có ứng dụng trong kỹ thuật.

UC có mạng tinh thể lập phương dạng NaCl, nhiệt độ nóng chảy 2350°C và được dùng làm thanh nhiên liệu của các lò phản ứng hạt nhân. Sản xuất UC từ phản ứng khử UO_2 bằng than cốc, sau đó là nén và nung kết khối, cũng có thể sản xuất bằng cách ép nóng bột kim loại uran và than grafit ở nhiệt độ 1000 ÷ 1100°C. Do có khả

năng phản ứng mạnh với nước nên cần tạo lớp cacbon bảo vệ trên bề mặt, hoặc tạo hỗn hợp với carbid thori ThC từ hỗn hợp nóng chảy.

***4- TiC** (carbid titan)*

Được sản xuất từ phản ứng khử TiO_2 bằng grafit, sau đó làm kết khối bằng ép nóng. Hợp chất dạng bột dùng làm bột mài phổ biến có tên thương mại là cermet. Cermet là tên viết tắt chữ gốm và metal, chỉ một dạng vật liệu tổ hợp (*compozit*) đặc biệt giữa kim loại và gốm, cho phép kết hợp được độ cứng của vật liệu gốm và tính dẻo của kim loại.

Có giá trị thực tiễn lớn nhất là Ni-TiC, có độ bền cơ rất cao và rất cứng. Ở nhiệt độ cao, kim loại nóng chảy, thấm ướt bao quanh các hạt gốm. Như vậy, pha lỏng kim loại đóng vai trò chất liên kết, liên kết các hạt gốm với nhau. Các loại dao cắt gọt kim loại cũng thường được chế tạo từ các loại vật liệu này. Thông thường các gốm được dùng là bột $Ál_2O_3$, Cr_2O_3...

6.3.2 Nitrid

Là các hợp chất có nhiệt độ nóng chảy cao, đặc tính giòn, cứng và chịu môi trường oxy hóa tới 1000°C. Trong các nitrid có loại có tính cách điện cao, ngay ở nhiệt độ cao (ví dụ TiN), nhưng cũng có loại có tính dẫn điện tốt.

BN – có ý nghĩa kỹ thuật nhất là nitrid bor BN. BN có ba dạng thù hình: sáu phương, lập phương và thoi. BN sáu phương có cấu trúc tương tự grafit, là chất cách điện rất tốt. BN lập phương có cấu trúc tương tự kim cương và độ cứng được ghi nhận còn cao hơn kim cương. BN sáu phương chuyển thành lập phương ở điều kiện nhiệt độ và áp suất rất cao (tương tự điều kiện như grafit chuyển thành kim cương), bền trong môi trường oxy hóa tới 2000°C. Hiểu biết về BN dạng thoi còn rất ít.

BN được sản xuất từ phản ứng của B_2O_3 hoặc BCl_3 với amoniac NH_3 ở 1000°C. Trong công nghệ gốm, chủ yếu thu được sản phẩm BN dạng sáu phương. Ép nóng tới kết khối cho sản phẩm có kích thước lớn, có thể gia công cơ học thành những linh kiện cách điện, chén nung, vật liệu chịu lửa cho lò nung nhiệt độ cao. Độ chịu lửa trong môi trường oxy được 1000°C, trong môi trường khí trơ có thể chịu tới 3000°C.

Si_3N_4 - nitrid silic được coi là vật liệu gốm hứa hẹn trong các vật liệu mới. Càng ngày càng nhiều thêm những tính chất cơ lý mới của Si_3N_4 được phát hiện.

Si_3N_4 có độ dẫn nhiệt tốt, hệ số dãn nở nhiệt rất nhỏ và do đó rất bền nhiệt, độ cứng của Si_3N_4 tương đương với corund (α-Al_2O_3), chịu mài mòn rất tốt, chống ăn mòn hóa học của các hợp kim nóng chảy không chứa sắt. Không bị oxy hóa cho tới 1200°C và bị phân hủy ở 1900°C.

So với kim loại, Si_3N_4 giòn hơn, nhưng với những loại vật liệu không có pha thủy tinh thì Si_3N_4 có độ bền uốn rất cao do có cấu trúc sợi. Gốm trên cơ sở Si_3N_4 được dùng làm phụ tùng cho turbin khí, dao phay cắt kim loại, chén nung. Đây là vật liệu đang được thử nghiệm làm động cơ gốm cho ôtô trong tương lai. Ưu thế loại động cơ này là các bộ phận động cơ có khả năng chống mài mòn rất cao, chịu được nhiệt độ cao, về nguyên tắc, không cần làm nguội máy.

Ở Nhật, người ta đã công bố chế tạo được các động cơ diezel hoàn toàn bằng vật liệu gốm (từ vật liệu Si_3N_4 và một phần ZrO_2 ổn định). Trong một tương lai không xa, loại động cơ này có thể được đưa ra thị trường.

Bột Si_3N_4 được sản xuất trong quá trình nitrid hóa silic hoặc phản ứng $SiCl_4$ với NH_3. Sau đó bột được ép nóng ở 1600 ÷ 1850°C, tạo thành vật liệu bền vững. Khi ép nóng có thể thêm phụ gia như MgO, tạo pha lỏng silicat. Độ bền uốn của Si_3N_4 có thể đạt 700*MPa* ở nhiệt độ thường và 500*MPa* ở 1200°C.

Công nghệ sản xuất có thể đơn giản hơn theo phương pháp kết khối trong phản ứng. Theo đó, thanh silic được nung trong môi trường khí nitơ ở nhiệt độ 1200 ÷ 1450°C. Sản phẩm xốp có độ bền cơ trung bình. Khối lượng thể tích tăng 22%, nhưng không xảy ra sự dãn nở, khối lượng do nitrid tạo thành chỉ lấp đầy vào không gian giữa các lỗ xốp của nguyên liệu ban đầu. Quá trình kết khối tăng nhanh trong môi trường có oxy, bởi silic chuyển vào pha khí ở dạng SiO và quá trình kết khối theo cơ chế bay hơi - ngưng tụ tăng mạnh. Nhưng cũng vì vậy, xuất hiện pha tinh thể α-Si_3N_4 dạng hình kim, trong khi dạng β-Si_3N_4 tạo thành trong quá trình nitrid hóa (Gugel et al.,1979).

Sialon (Si-Al-O-N) là vật liệu mới được phát triển trên cơ sở nguyên lý nitrid hóa silic có mặt oxy. Pha chính là dung dịch rắn thế β-Si_3N_4, pha thế vào cấu trúc theo dãy Si_3N_4-$AlN.Al_2O_3$.

Thành phần pha biến đổi trong một dải rộng với công thức tổng quát $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$, ví dụ $Si_4Al_2O_2N_6$ (1977).

Sialon được sản xuất từ hỗn hợp $Si_3N_4 + Al_2O_3 + AlN$ hoặc $Si_3N_4 + Al_2O_3 + SiO_2$ bằng phương pháp ép nóng và cũng có thể kết khối trong phản ứng ở áp suất thường. Tính chất của Sialon tương tự như Si_3N_4 nhưng độ chịu lửa cao hơn Si_3N_4 trong môi trường có oxy. Sialon là vật liệu thích hợp cho những chi tiết của turbin khí ở nhiệt độ rất cao.

6.3.3 Các loại Borid

Là những vật liệu chịu lửa cao cấp do có nhiệt độ chảy rất cao, từ 1900 ÷ 3000°C. Cũng như carbid, đây là vật liệu có độ chịu lửa từ 2500°C trở lên, nhưng các borid bền hơn các loại carbid trong môi trường oxy (có thể chịu được tới 1300 ÷ 1500°C). Chúng cũng có độ cứng rất cao và dẫn điện, có thể dùng làm điện cực.

Các loại borid có thể sản xuất từ phản ứng tổng hợp các nguyên tố hoặc từ phản ứng bor với oxit kim loại có mặt các tác nhân khử (grafit, B_4C). Sản phẩm bột được tạo hình theo những kỹ thuật thông thường và nung kết khối có nén ép hoặc không nén ép khi nung. Các sản phẩm kỹ thuật điển hình: borid zircon ZrB_2 làm ống bảo vệ cặp nhiệt điện (đo nhiệt độ sắt và hợp kim nóng chảy), ZrB_2 và TiB_2 là những vật liệu bộ phận phun lửa của tên lửa và điện cực sản xuất nhôm theo phương pháp điện phân.

6.3.4 $MoSi_2$ (*disilicid molipden*)

Một trong các loại silicid có ý nghĩa nhất trong kỹ thuật. $MoSi_2$ là nguyên liệu cơ bản để sản xuất thanh đốt công nghiệp cho các lò nhiệt độ cao tới 1650°C trong môi trường oxy hóa, các điện trở trên cơ sở $MoSi_2$ có tên thương mại là super kalthal. $MoSi_2$ có thể dùng tạo lớp bảo vệ mỏng trên bề mặt các thanh đốt SiC, để tăng khả năng làm việc trong môi trường oxy hóa.

Khả năng bền trong môi trường oxy được giải thích do tạo lớp màng mỏng silic kết cấu sít đặc, màng này có thể bị hủy hoại ở áp suất và nhiệt độ thấp (tới 1400°C) do lớp SiO bị chảy. $MoSi_2$ có thể bị giảm khả năng bền trong môi trường oxy do xuất hiện MoO_3 dễ chảy trước khi tạo lớp silic bảo vệ và sản phẩm bị phân hủy ở khoảng 600°C. Ở khoảng 900°C có thể xảy ra sự kết tinh phá hủy lớp bảo vệ. Sử dụng lò có thanh đốt super kalthal vì thế cần rất cẩn thận, phải tuân theo đúng quy trình được hướng dẫn cần thiết.

$MoSi_2$ được sản xuất bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp các nguyên tố trong hỗn hợp dạng bột. Sau đó tạo hình (với các chất tạo dẻo hữu cơ), rồi nung kết khối ở 1600 ÷ 1700°C. Trong giai đoạn kết khối cuối cùng, có thể dùng trực tiếp làm thanh đốt để tự tạo nhiệt độ cao cho quá trình kết khối.

Tính chất cơ bản của các vật liệu kết khối không oxy tóm tắt trong bảng 6.4.

Bảng 6.4 *Tính chất cơ bản của các carbid, nitrid, borid và silicid*

	T_{nc} (°C)	Mật độ $g.cm^{-3}$	Hệ số dãn nở nhiệt ($\alpha.10^7 K^{-1}$)	Độ cứng (*MPa*)	Điện trở trung bình (Ωcm)	Độ dẫn nhiệt ($Wcm^{-1}K^{-1}$)
TiC	2700	3,21	45 (20-1000) 59 (20-2000)	250	10^3-10^6(20)	1,7(25) 0,17(1500)
B_4C	2450	2	45 (20-800)	88	10^5(20)	0,27(25)
UC	2300	13,6	100 (20)	70	33-100	0,25(25)
TiC	3250	4,92	55 (20) 102 (20-2000)	320	60(20) 125(1000)	0,16(25)
BN	3000	2,3	0,77⊥ 7,5|| (20-1000)	-	~10^{18}(25)	0,15|| (300) 0,29⊥
Si_3N_4	1900	3,2	25 (20-1000)	>9 (Mohs)	~10^{15}(25)	0,15(25)
ZrB_2	3060	6,10	75 (25-1350)	1191	9-16(25)	0,4(260) 0,25(1920)
TiB_2	2980	4,50	64 (25-1250)	337(25) 86(900)	9-16(25)	0,59(50) 0,46(1000)
$MoSi_2$	2030	6,24	79 (20-1000)	-	10-30(25)	~0,4(25)

(*) Độ cứng theo thang đo độ cứng Knoop. Dấu ⊥ và || chỉ hướng ép nóng.
Các số liệu trong ngoặc để chỉ nhiệt độ (°C).

6.4 VẬT LIỆU CHỊU LỬA CHO CÁC LÒ CÔNG NGHIỆP

Ứng dụng nhiều nhất của vật liệu chịu lửa (VLCL) là dùng làm vật liệu xây các lò công nghiệp làm việc ở nhiệt độ cao (các lò nung clinker XM Poóclăng, lò nung gốm sứ, lò nấu thủy tinh trong công nghệ silicat và cho các lò nấu luyện sắt, thép trong công nghiệp luyện kim). Ta đã biết yêu cầu cơ bản nhất của các VLCL là làm việc được ở nhiệt độ cao mà không bị biến dạng do nóng chảy. Ngoài ra, tùy theo điều kiện làm việc của VLCL (tải trọng cơ, sự biến đổi tính chất theo nhiệt độ, sự ăn mòn của chất nóng chảy và

bay hơi...) mà lựa chọn VLCL thích hợp cho mỗi loại lò, cho từng khu vực nhiệt độ trong lò luôn là nhiệm vụ cần thiết, nhằm kéo dài thời gian làm việc của lò, tiết kiệm chi phí chung.

Như vậy với công nghệ gốm, VLCL vừa là đối tượng sản xuất, lại vừa là đối tượng sử dụng. Khối lượng được sản xuất nhiều nhất trong số VLCL là VLCL sammot và các VLCL sammot cao alumin (~70% khối lượng VLCL), tiếp đó là VLCL bazơ (~17%), dinas (~5%). Yêu cầu phát triển luôn đòi hỏi nâng cao chất lượng các loại VLCL truyền thống, nhằm giảm bớt chi phí về VLCL trên mỗi đơn vị sản phẩm, tạo nên các VLCL mới có những tính chất ưu việt hơn: các VLCL dùng trong công nghệ hàng không, tên lửa... có những tính chất và chất lượng hơn nhiều những VLCL truyền thống.

6.4.1 Phân loại vật liệu chịu lửa

Có nhiều cách phân loại, một số cách chính như sau:

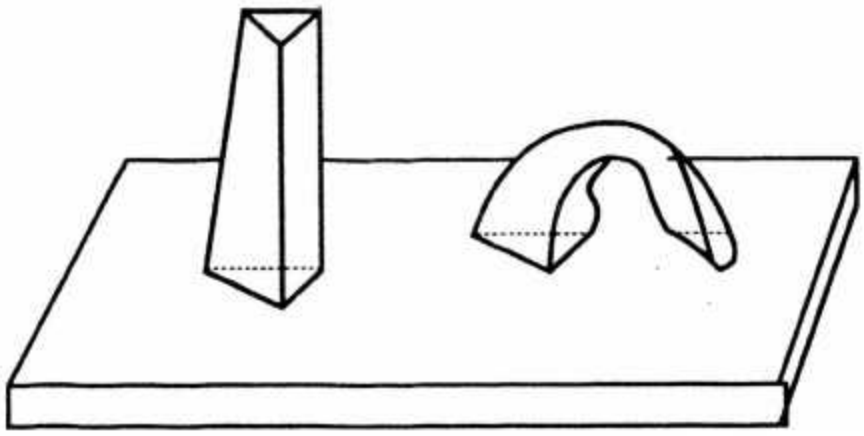
6.4.1.1 Theo độ chịu lửa

Độ chịu lửa là khả năng chống lại nhiệt độ cao mà không bị biến dạng của VLCL. Do trong cấu trúc pha đa tinh thể vẫn có một phần pha thủy tinh, do đó VLCL "mềm" dần dưới tác dụng của nhiệt độ, không có nhiệt độ chảy cố định.

Độ chịu lửa được xác định bởi thực nghiệm bằng cách so sánh độ gục của VLCL cần xác định với độ gục của "côn" tiêu chuẩn có nhiệt độ gục đã biết trước. Nhiệt độ, ứng với thời điểm đỉnh "côn" gục sát bề mặt đáy tấm lót là độ chịu lửa của VLCL cần xác định.

Muốn xác định độ chịu lửa của VLCL nào đó, ta làm "côn" từ vật liệu đó với cùng kích thước với các "côn" chuẩn (tốt nhất là cắt "côn" từ chính vật liệu cần thử, hoặc chế tạo "côn" từ công nghệ tương tự). Đặt "côn" thử vào trong lò (lò crypton) cùng các "côn" chuẩn (có nhiệt độ gục biết trước), nâng nhiệt độ lò với tốc độ 3 ÷ 5°C/phút cho tới nhiệt độ, tại đó "côn" cần thử gục cùng với một "côn" chuẩn nào đó. Ghi nhận số "côn" chuẩn và độ chịu lửa của VLCL cần thử chính là nhiệt độ gục "côn" chuẩn đó (H.6.14).

Sự "gục côn", hay điểm chảy, là nhiệt độ tại đó "côn" bị cong chạm vào mặt đáy tấm lót, do tác dụng nhiệt độ và trọng lượng của chính "côn".



Hình 6.14 *Minh họa sự gục côn trong thí nghiệm xác định độ chịu lửa của VLCL*

Như vậy độ chịu lửa là một thông số kỹ thuật, không phải là thông số vật lý của vật liệu. Không nên lẫn lộn độ chịu lửa với nhiệt độ làm việc. Nhiệt độ làm việc của vật liệu chịu lửa thường hơn độ chịu lửa 150÷200°C.

"Côn" và thí nghiệm xác định độ chịu lửa của VLCL

"Côn" có cấu tạo hình chóp cụt, hai đáy là các tam giác đều với cạnh là 8*mm* và 2*mm*, chiều cao 30*mm* làm từ cao lanh - cát - tràng thạch và các phụ gia: Al_2O_3, $CaCO_3$, B_2O_3, PbO có nhiệt độ gục biết trước. Ví dụ, côn số 125 có nhiệt độ gục là 1250°C, số 165 có nhiệt độ gục là 1650°C...

Thông thường, người ta phân biệt như sau:

- VLCL thông thường, có độ chịu lửa từ 1500 ÷ 1700°C
- VLCL có độ chịu lửa cao, từ 1700 ÷ 2000°C
- VLCL có độ chịu lửa rất cao, trên 2000°C.

Bảng 6.5 *Nhiệt độ gục của các "côn" chuẩn*

Số "côn"	Độ chịu lửa (°C)	Số "côn"	Độ chịu lửa (°C)
8(125)	1250	28(163)	1630
10(130)	1300	30(167)	1670
12(135)	1350	32(171)	1710
14(141)	1410	34(175)	1750
16(146)	1460	36(179)	1790
18(150)	1500	38(185)	1850
20(154)	1540	40(192)	1920
26(158)	1580	42(198)	1980

Thực tế hiện nay, độ chịu lửa của grafit là 2800°C được coi là VLCL có độ chịu lửa vào loại cao nhất. Với môi trường có nhiệt độ cao hơn (ví dụ, môi trường plazma), kết cấu lò tương đối đặc biệt, VLCL không tiếp xúc trực tiếp với vùng nhiệt độ cao.

6.4.1.2 Theo độ bền hóa

Độ bền hóa là khả năng chống lại tác nhân ăn mòn của VLCL khi làm việc ở nhiệt độ cao. Đây là yếu tố quan trọng đánh giá chất lượng VLCL làm việc trong môi trường tiếp xúc trực tiếp với tác nhân ăn mòn như trong các lò luyện kim hoặc trong các lò nấu thủy tinh. Đây cũng là khả năng tương tác hóa học của VLCL với khối nóng chảy như xỉ lò cao, thủy tinh, xi măng. Trong các lò nung gốm sứ nói chung, do không tiếp xúc trực tiếp với môi trường ăn mòn, yếu tố này ít được quan tâm. Có chăng là tương tác với khí lò có thể xét tới khi quyết định loại VLCL thích hợp với vai trò của nó trong lò nung.

Trên thực tế, để định hướng sử dụng, người ta phân loại VLCL ra thành các nhóm axit, trung tính, bazơ tùy theo hàm lượng SiO_2 (hoặc Al_2O_3) trong VLCL. Ví dụ:

VLCL axit: dinas, quắc nấu chảy (thủy tinh quắc không trong suốt) và zircon.

VLCL bán axit: nhóm VLCL hệ sammot với thành phần SiO_2 > 70%, ngoài ra có thể kể tới VLCL pirofilit và zircon.

VLCL trung tính: sammot và nhóm VLCL cao alumin từ các khoáng đất sét, corund, mulit, zircon-mulit, zircon-crom và forsterit...

VLCL bazơ: manhezi, crôm-manhezi, manhezi-cromit, đolomit.

6.4.1.3 Theo pha tinh thể cơ bản hoặc nguyên liệu chính

Đây là cách gọi chủ yếu hiện nay. Theo cách gọi tên này, chủ yếu mang tính thương mại, các tính chất được biết một phần qua tính chất chịu lửa của khoáng chính mà VLCL mang tên. Ví dụ: corund, zircon, manhezi...

Cần nhắc lại rằng thành phần và cấu trúc VLCL rất đa dạng và biến đổi trong quá trình sử dụng. VLCL cùng chủng loại, sản xuất từ những nguyên liệu khác nhau bằng những phương pháp khác nhau sẽ có chất lượng rất khác nhau.

Bảng 6.6 Một số VLCL và pha tinh thể cơ bản của nó

Tên	Thành phần hóa (% khối lượng)	Thành phần pha cơ bản	Nguyên liệu chính
Dinas	93 ÷ 97 SiO_2 0,2 ÷ 0,5 CaO	SiO_2(cristobalit, tridimit)	Đá quắc
Sammot	15 ÷ 46 Al_2O_3 50 ÷ 80 SiO_2	A_3S_2, mulit, pha thủy tinh	Sammot, đất sét
Bán axit	15 ÷ 30 Al_2O_3 66 ÷ 82 SiO2	A_3S_2, pha thủy tinh	Đất sét, cao lanh
Silimanhit và mulit	60 ÷ 75 Al_2O_3 25 ÷ 40 SiO_2	Mulit	Kyanit, Silimanhit, Al_2O_3, đất sét, mulit tổng hợp
Corund	80 ÷ 98 Al_2O_3 0 ÷ 10 SiO_2	α- Al_2O_3 (corund)	Corund nóng chảy, Al_2O_3, đất sét
Manhezi	83 ÷ 95 MgO 3 ÷ 8 Fe_2O_3 CaO, Al_2O_3, SiO_2	MgO (periclaz)	Magnezit
Crom-manhezi	25 ÷ 55 MgO 20 ÷ 35 Cr_2O_3 8 ÷ 20 Al_2O_3 Fe_2O_3, SiO_2.	Periclaz, spinel	Magnezit, Quặng crom
Đolomit	32 ÷ 45 MgO 32 ÷ 60 CaO SiO_2	Periclaz, CaO, C_3S	Đolomit
Forsterit	40 ÷ 58 MgO 30 ÷ 39 SiO_2 Fe_2O_3, Al_2O_3	M_2S (forsterit)	Olivin, magnezit
Crom	35 ÷ 45 Cr_2O_3 12 ÷ 30 Fe_2O_3 10 ÷ 25 MgO 10 ÷ 25 Al_2O_3	Spinel	Quặng crom
Zircon-silic	45 ÷ 66 ZrO_2 30 ÷ 50 SiO_2	ZrO_2. SiO_2 (zircon)	Zircon
A.Z.S đúc	47 ÷ 54 Al_2O_3 30 ÷ 41 ZrO_2 10 ÷ 14 SiO_2	ZrO_2 (badeleit) α-Al_2O_3 (corund)	Zircon, ZrO_2, Al_2O_3
Carbid silic	50 ÷ 90 SiC Al_2O_3, SiO_2	SiC	SiC, đất sét
Grafit	90 ÷ 98 C	C (vô định hình)	Than cốc, mỏ hóng

6.4.1.4 Theo tính chất nhiệt - vật lý (độ bền nhiệt)

Theo độ bền biến dạng dưới tải trọng hoặc khả năng chống biến đổi nhiệt độ ("sốc" nhiệt). Đây cũng là một chỉ tiêu đánh giá chất lượng mang tính tương đối và cũng chỉ xác định bằng thực nghiệm: đưa VLCL cần thử vào lò nung ở nhiệt độ 950°C, sau đó làm lạnh nhanh bằng nước hoặc khí nén cho tới khi VLCL xuất hiện vết nứt hoặc mất 60% khối lượng (ở mỗi quốc gia, có tiêu chuẩn thí nghiệm đo "sốc" nhiệt riêng).

Như vậy, khái niệm độ bền nhiệt của VLCL mang tính tương đối, rất khó có thông số rõ ràng. Có thể tham thảo một cách tương đối độ bền nhiệt của một số loại gạch chịu lửa công nghiệp phổ biến trong bảng 6.7.

***Bảng 6.7** Độ bền nhiệt của một số VLCL*

Bền nhiệt / Tên VLCL	Rất tốt	Tốt	Trung bình	Tồi	Ghi chú
Zircon kết khối					
60%Al_2O_3, mulit					
Al_2O_3 đổ rót					
90-99%Al_2O_3					
Zircon đổ rót					
Al_2O_3 kết khối					
Dinas					
Bán axit					
Cao MgO					peridaz
Forsterit					
Manhezi-crom					
Crom					
Samot					

6.4.2 Các tính chất của VLCL

6.4.2.1 Tính chất cơ lý

Đặc trưng cấu trúc pha

Cũng như các sản phẩm gốm khác, VLCL được sản xuất từ phối liệu dạng bột, tạo hình bằng các phương pháp ép, đổ rót, tạo hình dẻo rồi nung kết khối, một số sản phẩm khác được nấu chảy rồi đổ khuôn đúc tạo hình. Về mặt cấu trúc, trong VLCL tồn tại các pha:

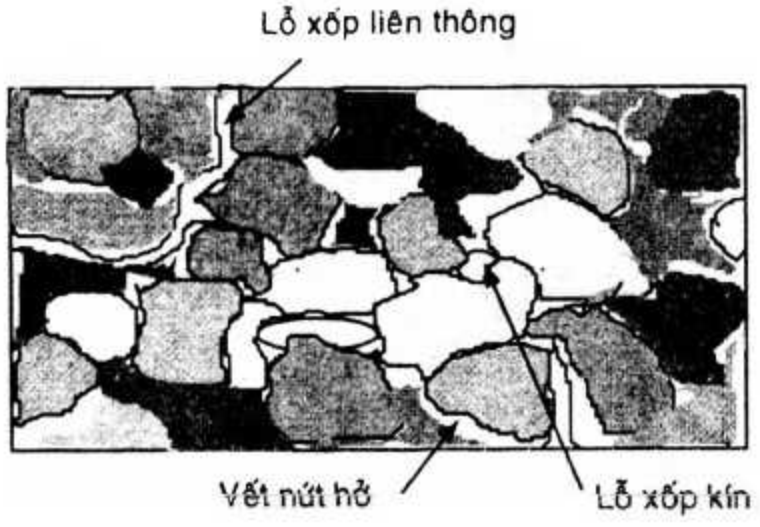
Pha tinh thể: có thể coi đây là pha cấu trúc chính, tạo nên các đặc tính chủ yếu của VLCL.

Pha thủy tinh: nói chung là pha ít mong muốn, do làm giảm độ chịu lửa của VLCL. Mặc dù trong nhiều VLCL, ví dụ như gạch chịu lửa sammot nhờ có pha thủy tinh, gạch kết khối tốt hơn, thậm chí bền ở nhiệt độ cao nhờ pha thủy tinh có khả năng lấp đầy các vết nứt. Với nhóm VLCL từ oxit tinh khiết, không tồn tại pha thủy tinh trong cấu trúc.

Cấu trúc VLCL bao gồm khối hạt đa tinh thể, vết nứt giữa chúng có thể được lấp đầy pha thủy tinh hoặc không; các lỗ xốp có thể dạng kín hoặc hở (với các VLCL từ oxit tinh khiết, các loại carbid, nitrid, borid không có pha thủy tinh hoặc lẫn rất ít).

Pha khí: tồn tại do VLCL không kết khối tốt, do khí thoát ra trong quá trình phản ứng, hoặc do khí nằm trong lỗ xốp do quá trình gia công không hoàn thiện... Pha khí làm giảm độ bền cơ của VLCL, nhưng để tăng tác dụng cách nhiệt, cần tăng độ xốp của vật liệu.

Mô hình chung về cấu trúc VLCL có thể hình dung trong sơ đồ sau:



Hình 6.16 *Sơ đồ đặc trưng cấu trúc của VLCL*

a- Độ bền cơ

Độ bền cơ ở nhiệt độ thường liên quan chặt chẽ với độ xốp (hoặc mức kết khối). Ở đây phải chú ý rằng, một số VLCL kết khối tốt, có độ xốp rất nhỏ, độ bền cơ cao, nhưng độ chịu lửa thấp do chứa nhiều pha thủy tinh hoặc thành phần gồm nhiều oxit dễ chảy. Như vậy, độ bền cơ ở nhiệt độ thường không thể dùng làm chỉ số đánh giá chất lượng VLCL, mặc dù đó vẫn luôn là chỉ số kiểm tra trong quá trình sản xuất.

VLCL có môđun đàn hồi rất cao (vật liệu dòn), độ bền uốn nhỏ hơn độ bền nén rất nhiều (thường bền uốn bằng 10 ÷ 20% bền nén). Độ bền nén ở nhiệt độ thường (25°C) của một số VLCL phổ biến dao động trong khoảng sau:

Manhezi : $300 \div 1000 kg/cm^2$
VLCL corund : $300 \div 1000 kg/cm^2$
VLCL dinas : $150 \div 700 kg/cm^2$
VLCL đúc khoảng : $2000 kg/cm^2$.

Bảng 6.8 *Môđun đàn hồi (E) của một số VLCL (kg/cm^2)*

Tên vật liệu	Độ xốp	$E.10^{-6}$
Al_2O_3 đơn tinh thể	–	3,9
Al_2O_3 kết khối	5	3,7
Gốm cao Alumin (90 ÷ 95% Al_2O_3)	5	3,7
Gốm từ BeO	5	3,2
Gốm từ BN	5	0,8
BN ép nóng	5	3
Grafit	20	0,02
Gốmtừ MgO	5	2,1
Gốm $MoSi_2$	5	4,1
Gốm từ Spinel	5	2,5
Carbid silic SiC	5	4,8
Carbid titan (TiC)	5	3,2
Sammot chất lượng cao	–	1
VLCL manhezi	–	1,8

Độ xốp của VLCL được xem như yếu tố quan trọng nhất làm giảm cường độ cơ học của VLCL. Thường dùng công thức thực nghiệm về ảnh hưởng của độ xốp tới độ bền uốn của vật liệu xốp như sau:

$$\delta = \delta_o . P^{-n}$$

trong đó: δ - bền uốn;

δ_o - bền uốn của vật liệu khi độ xốp bằng không

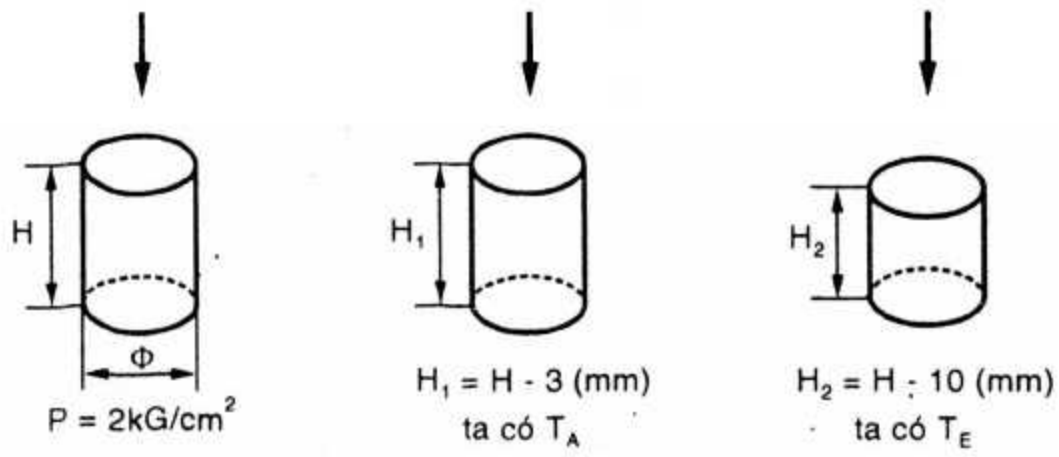
n - hằng số thực nghiệm, thường $n = 3 \div 8$

P - độ xốp của vật liệu.

Trong nhiều trường hợp, mối liên quan giữa độ bền uốn và độ xốp của vật liệu được quyết định bởi kích thước lỗ xốp lớn nhất và chiều dài vết nứt liên quan tới kích thước hạt, như đã phân tích ở trên.

b- Độ bền cơ ở nhiệt độ cao hay thí nghiệm xác định khoảng nhiệt độ làm việc của VLCL

Độ bền cơ ở nhiệt độ cao của VLCL mới là mối quan tâm thực sự của chúng ta. Cường độ cơ học của VLCL ở nhiệt độ cao biến đổi do những biến đổi hóa lý trong VLCL. Để có cơ sở chung so sánh, người ta đưa ra khái niệm nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng xác định bằng thực nghiệm như hình 6.16.



Các thông số kỹ thuật ở mỗi quốc gia có thể khác nhau

Ví dụ, CH Séc: Φ = H = 50mm; Anh, Mỹ: P = 1,75kg/cm²

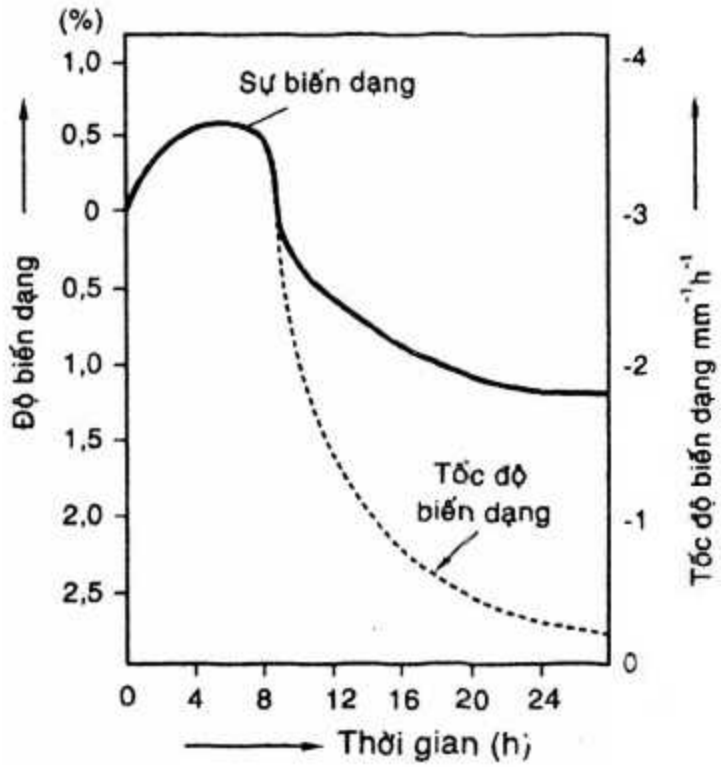
Hình 6.16 *Thí nghiệm xác định khoảng nhiệt độ làm việc của VLCL*

Mẫu thí nghiệm làm từ VLCL cần thử nghiệm thành dạng hình trụ, đường kính đáy trụ $\Phi = 36mm$, chiều cao $H = 50mm$. Hình trụ đặt trong lò dưới tải trọng không đổi là $2kg/cm^2$ (thực tế trong các kết cấu lò công nghiệp, tải trọng cơ học thực khoảng $0,5 \div 1kg/cm^2$). Tốc độ nâng nhiệt độ là $4 \div 5°C$/phút. Ghi nhận các thông số như sau:

- Nhiệt độ bắt đầu biến dạng T_A: là nhiệt độ hình trụ biến dạng được $3mm$.
- Nhiệt độ kết thúc biến dạng T_E: là nhiệt độ hình trụ biến dạng được $10mm$.

- Khoảng nhiệt độ $\Delta T = T_E - T_A$: là khoảng nhiệt độ có thể sử dụng VLCL.

Phương pháp thí nghiệm xác định biến dạng khi làm việc ở nhiệt độ cao còn phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện tiến hành thí nghiệm. Vì vậy, khi cần xác định biến dạng dưới tải trọng phải mô tả rõ các điều kiện tiến hành thí nghiệm. Với VLCL samot, độ bền cơ cực đại ở 1000°C. Điều này được giải thích, do có sự chảy của pha thủy tinh lấp đầy vào các vết nứt, nơi xuất hiện ứng suất tập trung, nên ứng suất giảm hoặc hoàn toàn triệt tiêu, kết quả là độ bền cơ của vật liệu tăng. Hiệu ứng tương tự có thể gặp lại với các VLCL có pha thủy tinh trong thành phần.



Hình 6.17 *Tính chất cơ lý của VLCL sammot ở 1250°C*

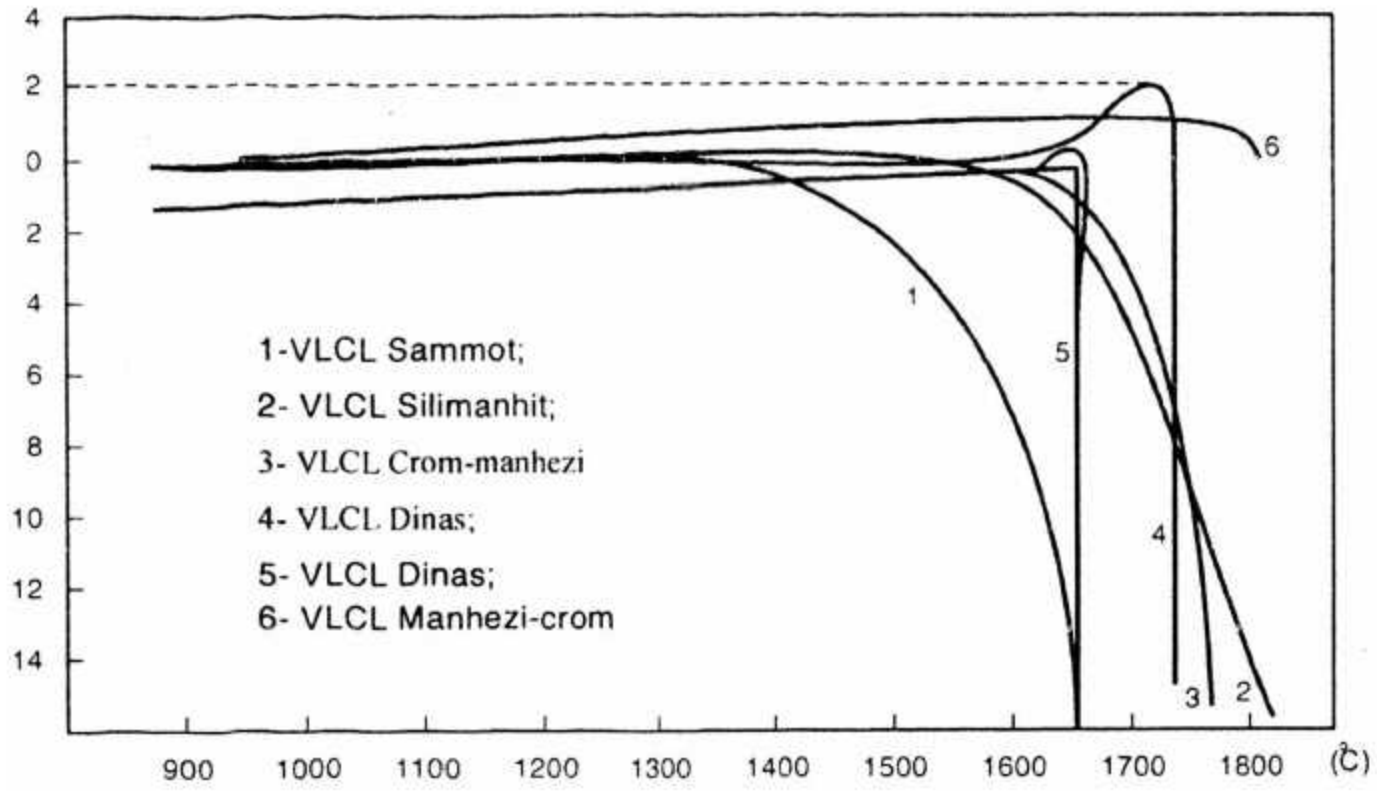
Với VLCL dinas, độ bền cơ giảm khi nhiệt độ tăng, đôi khi giảm rất mạnh do sự biến đổi thù hình SiO_2 làm tăng ứng suất cơ. Khi nhiệt độ cao hơn (trên 1000°C) pha thủy tinh có độ nhớt cao, đủ làm biến dạng VLCL. Nhiệt độ làm sản phẩm biến dạng tùy thuộc lượng pha thủy tinh trong VLCL. Tính chất cơ lý của một số VLCL có pha thủy tinh cũng có thể được cải thiện nếu xảy ra các phản ứng với pha thủy tinh làm giảm lượng chất chảy trong VLCL. Với một số VLCL có thể còn có hiện tượng co rút do tiếp tục kết khối trong quá trình làm việc ở nhiệt độ cao. Nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng của một số VLCL như sau:

- Dinas: 1600 ÷ 1720°C
- Sammot: 1250 ÷ 1500°C
- Mulit: 1600 ÷ 1700°C
- Corund (97%Al_2O_3): ~ 1700°C
- Manhezi: 1500 ÷ 1800°C
- Corund nấu chảy: 1730°C

Về nguyên tắc, thời gian phục vụ của VLCL trong các lò công nghiệp có ảnh hưởng nhất định tới quá trình biến đổi tính chất cơ lý. Nhưng thực tế, các số liệu thử nghiệm về độ biến dạng dưới tải trọng trong những khoảng thời gian lưu khác nhau không quá khác biệt, có thể sử dụng các số liệu thử nghiệm trong thời gian chịu tải tương đối ngắn. Một số số liệu về độ biến dạng dưới tải trọng của các VLCL thông thường trong hình 6.18.

Trên hình 6.18, ta thấy đặc điểm các đường cong với các VLCL khác nhau là rất khác nhau. Phân tích hai VLCL phổ biến nhất là sammot và dinas, ta thấy VLCL sammot có khoảng biến dạng trên 200°C (từ 1400 ÷ 1650°C), trong khi dinas chỉ là 10°C. Ý nghĩa thực tế cần lưu ý ở đây là với các kết cấu lò bằng VLCL dinas có thể bị phá hủy nhanh trong khoảng biến dạng, hầu như không có dấu hiệu báo trước. Điều này được giải thích do mạng tinh thể tridimit chuyển thành thủy tinh SiO_2 ở nhiệt độ nóng chảy ~1720°C. Với sammot thì khác, lượng pha lỏng tăng dần (có thể tới 45%) và độ nhớt pha lỏng cũng tăng dần theo nhiệt độ, vì vậy vật liệu dần biến mềm trong khoảng nhiệt độ rộng.

Với các VLCL từ oxit tinh khiết, pha thủy tinh hầu như không có trong thành phần. Nhiệt độ nóng chảy của chúng xấp xỉ nhiệt độ nóng chảy của oxit.



Hình 6.18 *Đường cong biến dạng dưới tải trọng khi nung của các VLCL*

c- Sự dãn nở vì nhiệt

Một trong những yếu tố quan trọng khi tính toán thiết kế cũng như khi sử dụng lò là sự dãn nở vì nhiệt của vật liệu.

Hệ số dãn nở nhiệt phụ thuộc vào thành phần pha thủy tinh và tinh thể của VLCL, trong khi độ xốp ít ảnh hưởng, có thể bỏ qua. Kết quả của sự chênh lệch hệ số dãn nở nhiệt của các pha riêng biệt trong VLCL có thể là nguyên nhân xuất hiện các vết nứt giữa bề mặt phân chia pha khi ứng suất vì nhiệt vượt quá độ bền liên kết giữa các pha.

Ứng suất có thể phát sinh do chênh lệch nhiệt độ giữa các phần khác nhau trong khối VLCL. Vật liệu có hệ số dẫn nhiệt λ cao sẽ giảm ứng suất này. Nếu trong vật liệu xảy ra biến đổi thù hình, sự tạo thành ứng suất còn phức tạp hơn, ví dụ trong trường hợp VLCL dinas (ở vùng nhiệt độ thấp, dinas có độ dãn nở cao hơn ở vùng nhiệt độ trung bình do biến đổi thù hình, các dạng thù hình ở nhiệt độ thấp có hệ số dãn nở cao hơn. Với sammot, ở nhiệt độ cao sẽ tiếp tục kết khối và lượng pha lỏng tăng, do đó hệ số dãn nở nhiệt giảm).

Sự biến đổi thể tích do dãn nở nhiệt, vì vậy không phải luôn luôn thuận nghịch. Những biến đổi thể tích do kết khối, do các biến đổi pha không thuận nghịch sẽ làm cho quá trình biến đổi thể tích là không thuận nghịch. Để phân biệt, giải thích đúng những nguyên nhân biến đổi trong vật liệu gốm nói chung và VLCL nói riêng, cần ghi nhận cả những biến đổi khi nhiệt độ giảm.

Ứng suất nhiệt có thể tính theo biểu thức:

$$\delta = E.\alpha.(T' - T_o) = E.\alpha.\Delta T$$

trong đó: E - môđun đàn hồi;

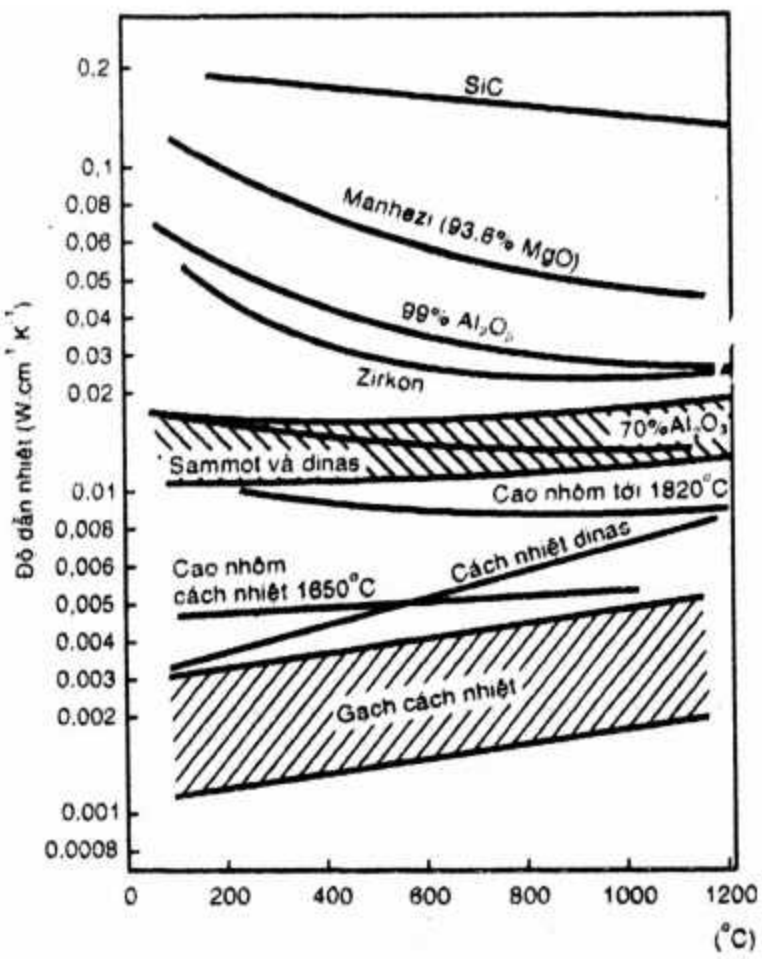
α - hệ số dãn nở nhiệt

ΔT - hiệu số chênh lệch nhiệt độ, $\Delta T = T' - T_o$

Ví dụ với VLCL sammot, nếu $\alpha.\Delta T = 0{,}01$ và $E = 10^6 kG/cm^2$, ứng suất $\delta = 10.000 kG/cm^2$, vượt quá độ bền nén của VLCL sammot (và của vật liệu gốm nói chung). Ví dụ trên cho ta thấy tầm quan trọng của việc chừa sẵn những kết cấu cho sự dãn nở nhiệt khi xây lò.

6.4.2.2 Hệ số dẫn nhiệt

Hệ số dẫn nhiệt ảnh hưởng lớn tới chênh lệch nhiệt độ trong VLCL. Hệ số dẫn nhiệt phụ thuộc vào thành phần pha (tinh thể, thủy tinh và pha khí), và nhiệt độ của vật liệu (H.6.19).



Hình 6.19 *Độ dẫn nhiệt của một số vật liệu ceramic*

Độ dẫn nhiệt là yếu tố quan trọng gây ứng suất nhiệt có thể dẫn tới phá hủy vật liệu. Với VLCL làm tường lò, đây là thông số để tính toán tổn thất nhiệt qua tường; với VLCL làm nồi nấu, bao nung hoặc tấm chắn trong lò "mufle", cần VLCL có độ dẫn nhiệt cao để nhanh chóng truyền nhiệt cho sản phẩm cần nung...

Với VLCL tinh thể sít đặc, độ dẫn nhiệt giảm với sự tăng nhiệt độ (tới 1000°C). Trong khi với pha thủy tinh, vật liệu có cấu trúc hạt hoặc vật liệu xốp sự truyền nhiệt tăng với sự tăng nhiệt độ do sự truyền nhiệt theo phương thức bức xạ tăng nhanh theo nhiệt độ. Ảnh hưởng pha khí (độ xốp) tới độ dẫn nhiệt rất lớn, cần xét tới độ xốp chung, kích thước lỗ và sự phân bố của chúng. Dễ thấy ngay: lỗ xốp càng lớn đường dẫn nhiệt càng dài, tạo thêm phương thức truyền nhiệt đối lưu cản trở truyền nhiệt do dẫn nhiệt. Nhưng ở nhiệt độ cao, kích thước lỗ xốp lớn có lợi cho phương thức truyền nhiệt do bức xạ, lúc này chiếm ưu thế.

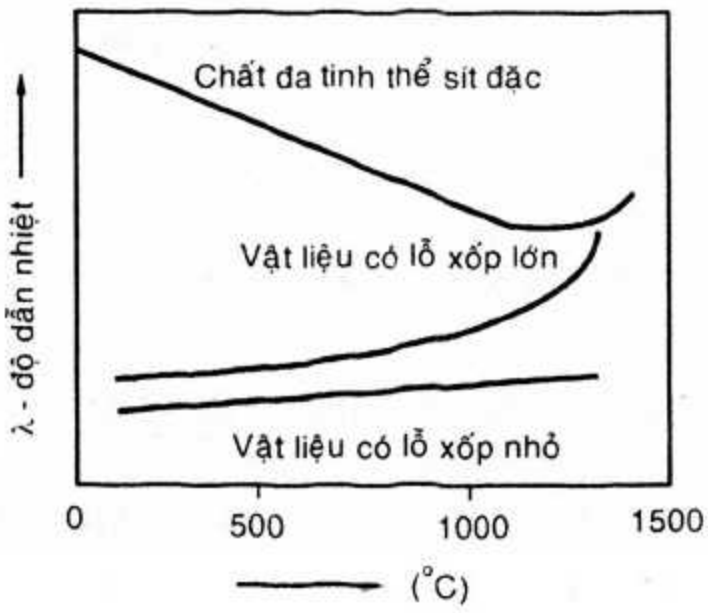
Như vậy, khi nhiệt độ tương đối thấp, sự dẫn nhiệt và đối lưu chiếm ưu thế, có thể bỏ qua sự truyền nhiệt bức xạ. Khi nhiệt độ tăng, truyền nhiệt bằng bức xạ tăng, có thể bỏ qua truyền nhiệt do dẫn nhiệt và đối lưu. Phần nhiệt truyền do bức xạ phụ thuộc vào kích thước lỗ xốp. Lỗ xốp càng lớn, phần nhiệt do bức xạ càng lớn; lỗ xốp càng nhỏ, phần nhiệt do bức xạ càng nhỏ.

Đây là điều lý giải tại sao, với các vật liệu cách nhiệt, hai yêu cầu dường như mâu thuẫn: cần độ xốp cao và kích thước lỗ xốp nhỏ. Cũng cần lưu ý rằng, với vật liệu gốm, khi nhiệt độ tăng có

thể làm vật liệu tiếp tục kết khối dẫn tới sự lấp đầy lỗ xốp, làm giảm tính cách nhiệt của vật liệu.

Như phân tích ở trên, do VLCL có thành phần pha phức tạp nên sự phụ thuộc độ dẫn nhiệt của VLCL vào nhiệt độ cũng rất phức tạp và điều chúng ta thực sự quan tâm là độ dẫn nhiệt ở nhiệt độ cao.

Do sự phụ thuộc vào nhiệt độ phức tạp như vậy, độ dẫn nhiệt của VLCL không thể xác định chính xác. Không lấy làm lạ khi các tài liệu đưa ra các số liệu về độ dẫn nhiệt của VLCL rất khác nhau.



Hình 6.20 *Độ dẫn nhiệt của các vật liệu sít đặc và vật liệu xốp*

6.4.2.3 Độ bền nhiệt *(bền chống "sốc" nhiệt)*

Trong thực tế làm việc, VLCL thường phải chịu biến đổi nhiệt độ đột ngột, gây ứng suất cơ trong vật liệu. Khi ứng suất vượt quá giới hạn bền, vật liệu có thể bị phá hủy. Độ bền nhiệt của VLCL trước hết phụ thuộc vào độ dẫn nhiệt của nó: vật liệu nào có độ dẫn nhiệt cao, ứng suất nhiệt sẽ nhỏ và nhờ đó, có độ bền cao. Do đặc điểm cấu trúc của mình, các vết nứt trong VLCL thường chạy theo bề mặt phân chia pha hoặc bề mặt phân chia hạt. Do cấu tạo đa tinh thể, vết nứt không có khả năng lan truyền thẳng, mà tạo các vết nứt li ti theo nhiều hướng dạng chân chim.

Một trong những phương pháp đánh giá độ bền nhiệt là dùng tham số đặc trưng bền nhiệt R, theo đó:

$$\Delta T_k \sim R = \frac{E.\gamma_{ef}}{\delta_k^2(l-\mu)}$$

trong đó: E - môđun đàn hồi;

γ_{ef} - công tạo vết nứt

δ_k - độ bền giới hạn;

μ - tỷ số Poátson: $\mu = \dfrac{\Delta d/d}{\Delta l/l} \sim 0{,}2 \div 0{,}25$

$\Delta d, \Delta l$ - chênh lệch chiều dày và chiều dài trong khoảng chênh lệch nhiệt độ

d - chiều dày;

l - chiều dài mẫu

ΔT_k - chênh lệch nhiệt độ lớn nhất khi làm lạnh nhanh mà vật liệu không bị phá hủy.

Các số liệu thực nghiệm nghiên cứu độ bền nhiệt của VLCL rất khác nhau tùy theo thành phần hạt vật liệu và nhiệt độ nung. Các sản phẩm có độ xốp cao, nhiều pha thủy tinh thường có kém bền nhiệt. VLCL sammot giảm độ bền nhiệt khi nhiệt độ nung thấp và kích thước hạt dùng làm vật liệu gầy giảm; dinas khá nhạy nhiệt độ ở vùng nhiệt độ thấp, bền ở vùng nhiệt độ cao. Manhezi có hệ số dãn nở nhiệt cao nên độ bền nhiệt kém.

Trường hợp các loại vật liệu có xảy ra những phản ứng hóa lý ở nhiệt độ cao, cần có những kết luận thận trọng hơn (Al_2O_3 phản ứng tạo spinel, ZrO_2 ổn định biến đổi từ dạng bốn phương thành dạng một nghiêng và ngược lại).

6.4.2.4 Độ xốp và độ thấm khí

Lỗ xốp trong VLCL có thể ở dạng kín, hở hoặc liên thông. Độ xốp có thể đánh giá qua mật độ thực (mật độ vật liệu không kể lỗ xốp) hoặc mật độ biểu kiến (mật độ vật liệu kể cả lỗ xốp).

Độ xốp (số lượng và kích thước lỗ) ảnh hưởng tới hầu hết các tính chất của VLCL. Phần trên ta đã phân tích ảnh hưởng độ xốp tới độ bền cơ, bền nhiệt, dẫn nhiệt. Cũng cần lưu ý rằng, phần lớn các thông số đánh giá độ xốp, không tính tới kích thước lỗ, trong khi đó là yếu tố rất quan trọng, đôi khi là quyết định (trường hợp độ bền cơ) tới tính chất của vật liệu có lỗ xốp.

Các lỗ xốp mở và lỗ xốp liên thông liên quan trực tiếp tới độ cách nhiệt và sự ăn mòn VLCL (do chất chảy có khả năng đi vào lỗ xốp, phản ứng ăn mòn vật liệu). Người ta dùng khái niệm độ thấm khí K để đánh giá các thông số này:

$$K = \frac{V\eta l}{Q\Delta p.t}$$

trong đó: V - thể tích khí đi qua thời gian t

η - độ nhớt khí

l - chiều dài mẫu

q - mặt cắt vuông góc của mẫu

Δp - chênh lệch áp suất.

Trong thí nghiệm xác định K, vật liệu cần thí nghiệm được đặt vào bình sao cho có thể tách không khí và hơi. Đo tốc độ thoát khí và chênh lệch áp suất trước và sau thí nghiệm. Nếu coi các lỗ có dạng hình trụ bán kính r, khi đó:

$$K = \frac{r^2.\varepsilon}{8}$$

trong đó: ε - độ xốp hiệu dụng;

r - bán kính lỗ xốp hiệu dụng.

6.4.2.5 Độ bền hóa

Một trong những tiêu chuẩn quyết định chất lượng VLCL là độ bền hóa ở nhiệt độ cao, tức là khả năng chống lại tác dụng ăn mòn của chất nóng chảy tiếp xúc với VLCL (khối thủy tinh nóng chảy, xỉ lò, kim loại nóng chảy) hoặc các chất bay hơi trong quá trình làm việc bám lên bề mặt VLCL. Thực chất đây là quá trình hòa tan VLCL vào khối chất nóng chảy. Có thể xảy ra những trường hợp sau đây:

1- Sự hòa tan không đồng đều của các pha trong VLCL.

2- Chất chảy có độ nhớt cao, quá trình ăn mòn phụ thuộc chủ yếu vào sự chuyển chất phản ứng vào khối nóng chảy. Cơ chế phản ứng hòa tan có thể chia làm hai giai đoạn:

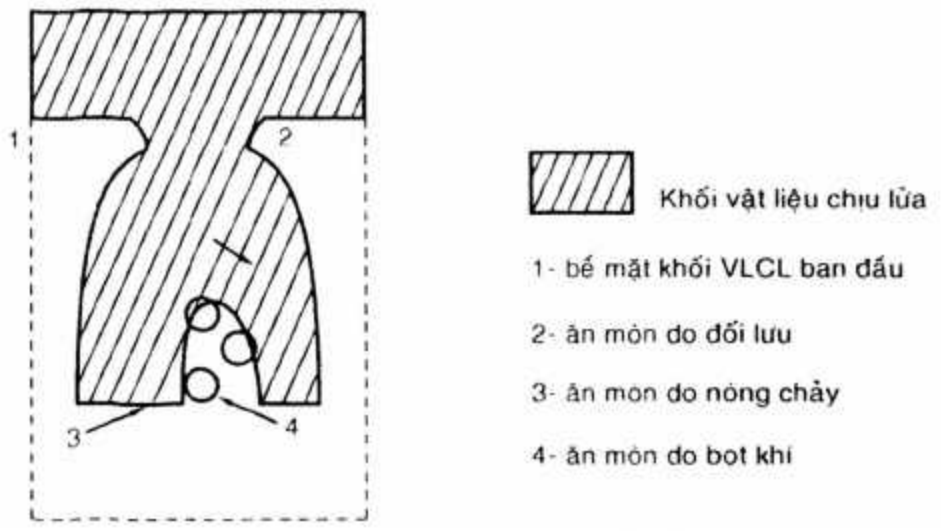
- Phản ứng bề mặt VLCL
- Chất nóng chảy và chuyển sản phẩm phản ứng.

Do chất chảy có độ nhớt cao nên quá trình chuyển sản phẩm phản ứng đóng vai trò quyết định.

3- Trên bề mặt giới hạn xuất hiện những lớp đủ dày với nồng độ và tính chất biến đổi.

Trong thực tế, nếu VLCL phải tiếp xúc với chất chảy, cần lựa chọn thành phần hóa VLCL và thành phần chất chảy tránh phản ứng hóa học. Ví dụ trong môi trường kiềm, axit hoặc trung tính cần chọn VLCL tương ứng.

Trường hợp nếu VLCL tiếp xúc với dòng chảy, quá trình ăn mòn xảy ra mạnh hơn nhiều. Dòng chảy do đối lưu cưỡng bức (khuấy trộn khối thủy tinh) hoặc đối lưu tự nhiên. Sự hòa tan VLCL vào khối nóng chảy có thể phải tính thêm vào thành phần khi nấu thủy tinh, sao cho không gây tác dụng phụ ảnh hưởng tới chất lượng sản phẩm.



Hình 6.21 *Sơ đồ quá trình ăn mòn VLCL trong khối chất lỏng nóng chảy*

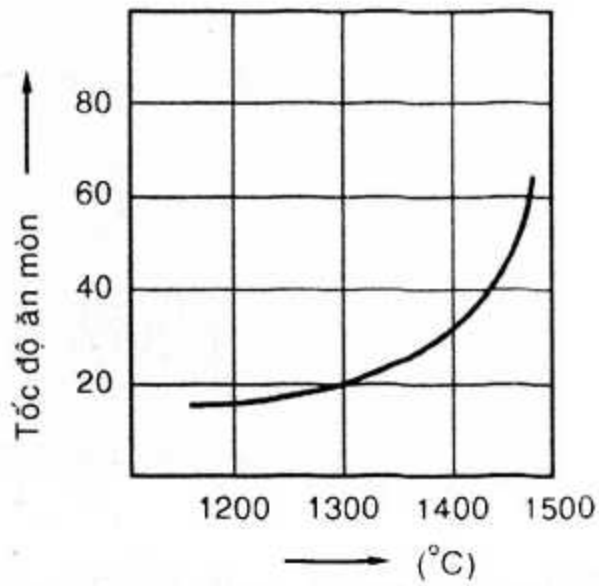
Ăn mòn mạnh nhất thường ở lớp tiếp xúc bề mặt, nơi tiếp xúc dòng khối nóng chảy và tường VLCL xây thẳng đứng. Cũng chính quá trình ăn mòn này quyết định tuổi thọ của lò. Nguyên nhân quá trình ăn mòn này do dòng đối lưu tự nhiên của khối nóng chảy (thủy tinh, kim loại nóng chảy, xỉ). Ở vị trí này, vận tốc dòng chảy, nhiệt độ tường cao hơn các vị trí sâu phía dưới, hơn nữa sự phân rã VLCL làm tường làm tăng sức căng bề mặt của khối chất nóng chảy, có xu hướng kéo chất lỏng sâu vào trong lòng khối VLCL, vận tốc dòng đối lưu cao làm tăng quá trình chuyển sản phẩm, nghĩa là tăng quá trình ăn mòn.

Tốc độ dòng đối lưu dạng sóng, có ảnh hưởng quyết định tới hiện tượng ăn mòn ở lớp bề mặt khối nóng chảy. Quá trình ăn mòn này bị giới hạn, nếu như khối VLCL làm tăng độ nhớt của lớp nằm kề. Hiệu ứng này có thể đạt được nhờ làm nguội VLCL từ phía ngoài. Các lò nấu thủy tinh thường có hệ thống phun khí làm nguội tường ngoài tương ứng với mức thủy tinh nóng chảy trong lò.

Các yếu tố chính tác động tới sự ăn mòn VLCL bởi khối chất lỏng nóng chảy có thể là:

- Góc tiếp xúc giữa chất rắn - lỏng (ảnh hưởng tới độ thấm ướt và bề mặt tiếp xúc).
- Độ hòa tan và hệ số khuếch tán (xác định tốc độ khuếch tán).
- Gradient mật độ, gradient sức căng bề mặt và độ nhớt chất lỏng (xác định cường độ dòng trong đối lưu dạng sóng).

Nhiệt độ ảnh hưởng tới hầu hết các thông số của quá trình ăn mòn (như hệ số khuếch tán, độ nhớt, tốc độ đối lưu, độ hòa tan...). Không có phương pháp chung xác định những thông số biến đổi rất phức tạp này. Thực tế, thường đánh giá quá trình ăn mòn thông qua những số liệu đo trong những điều kiện làm việc cụ thể, không quan tâm tới cơ chế quá trình.



Hình 6.22 *Tốc độ ăn mòn VLCL phụ thuộc vào nhiệt độ*

Trong điều kiện thông thường, nói chung tốc độ ăn mòn tăng theo quy luật logarit với sự tăng nhiệt độ. Như vậy cũng có nghĩa là tuổi thọ của lò phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ sử dụng lò (H.6.22).

Chất lỏng nóng chảy có khả năng thấm vào các lỗ xốp liên thông và lỗ xốp hở của VLCL, tạo những biến đổi pha sâu trong lòng VLCL. Quá trình ăn mòn kiểu này thường gặp khi chất lỏng nóng chảy thấm sâu và phản ứng vào khe hở, mạch vữa xây, dẫn tới phá hủy VLCL. Ví dụ, GCL periclaz (MgO) và GCL crom ít sắt rất bền hóa, nhưng pha thủy tinh manhezi dùng làm chất kết dính liên kết gạch khi xây lò lại không bền, xỉ lò cao có thể ăn mòn trước hết ở vị trí các mạch vữa, rồi từ đó tiếp tục ăn mòn GCL.

Các thông tin cơ bản nhất về ăn mòn do phản ứng hóa học có thể được dự báo nhờ biểu đồ pha các hệ nóng chảy tương ứng với thành phần của VLCL và các chất lỏng nóng chảy. Ta có thể xác định khả năng phản ứng giữa các chất thành phần, nồng độ bão hòa (cân bằng lỏng - rắn), xác định sơ bộ sản phẩm phản ứng...

Do tính phức tạp của vấn đề, trong thực tế thường người ta nghiên cứu độ bền hóa của VLCL với chất lỏng nóng chảy như trong điều kiện làm việc thực của chúng. Khối VLCL cần nghiên cứu được nhúng vào trong khối nóng chảy và lưu trong thời gian nhất định (khối VLCL có thể đứng yên hoặc xoay quanh một trục với tốc độ xác định), cũng có thể tạo nồi từ VLCL cần nghiên cứu, nấu chất cần nghiên cứu tới nóng chảy...

Sau thời gian tiếp xúc với chất lỏng nóng chảy, khối VLCL được lấy ra, xác định tổn thất trọng lượng hoặc thể tích; cắt

ngang để quan sát mức ăn mòn và sự thấm chất lỏng nóng chảy. Kết quả thí nghiệm có tính tương đối để so sánh độ bền hóa giữa các VLCL.

Trong công nghệ silicát, ăn mòn VLCL là vấn đề lớn nhất với công nghệ thủy tinh và ximăng. Ở hai loại lò này, ngoài sự ăn mòn hóa học do phản ứng của VLCL với chất lỏng nóng chảy ở nhiệt độ rất cao (1450 - 1500^{0}C), còn có sự phá hủy VLCL do các hiện tượng bào mòn cơ học do dòng chuyển động của khối lỏng nóng chảy, nhiệt độ biến đổi đột ngột gây "shock" nhiệt...

Trong các lò nung sản phẩm gốm, thường có quá trình các chất bay hơi bám vào bề mặt VLCL, phản ứng tạo những pha tinh thể mới có hệ số dãn nở nhiệt và mật độ hoàn toàn khác pha tinh thể cơ sở. Các phản ứng này tạo những lớp dễ bong, rơi dần khỏi các kết cấu của lò. Để tránh hiện tượng các mảnh bong rơi vào sản phẩm nung, người ta có thể dùng vữa chịu lửa cao nhôm (hỗn hợp đất sét + bột Al_2O_3) quét lên tường lò trước mỗi lần nung.

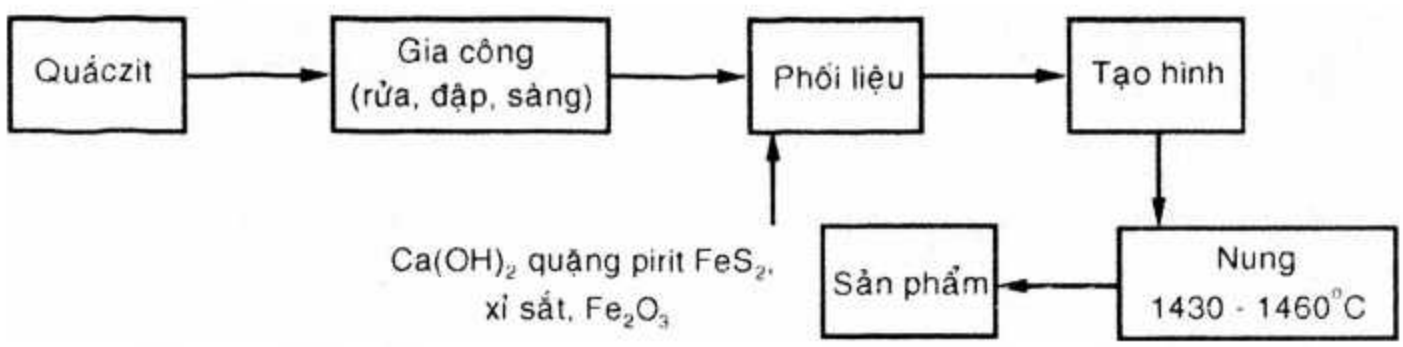
6.5 NHÓM VẬT LIỆU CHỊU LỬA THÀNH PHẦN TRONG HỆ Al_2O_3-SiO_2

6.5.1 VLCL dinas (hoặc silic)

Dinas là VLCL với hàm lượng SiO_2 > 93%. Nguyên liệu sản xuất VLCL dinas tốt nhất là đá quắc tự nhiên (quắczit) với hàm lượng SiO_2 > 96%. Quắczit là loại đá tự nhiên sít đặc, thành phần pha chính là tinh thể α-quắc và axit silicic vô định hình.

Quá trình công nghệ sản xuất VLCL dinas thực chất là quá trình biến đổi các dạng thù hình của SiO_2.

Sơ đồ quá trình công nghệ có thể hình dung như sau:



Hình 6.23 *Sơ đồ nguyên lý quá trình công nghệ sản xuất GCL dinas (silic)*

Quắczit nguyên liệu được rửa sạch, đập nghiền và sàng tới khi đạt kích thước hạt thích hợp cho quá trình tạo hình. Cỡ hạt

nguyên liệu có ảnh hưởng lớn tới khả năng tạo hình, mức độ chuyển hóa khoáng. Thành phần phối liệu hạt có thể như sau:

Bảng 6.9 *Kích thước hạt phối liệu VLCL dinas*

Kích thước hạt (*mm*)	Hàm lượng (%)
0,5 ÷ 3	4,6
0,088 ÷ 0,5	57 ÷ 62
< 0,088	34 ÷ 37

Vấn đề rất ly thú là khuôn hình sản phẩm mộc luôn có kích thước nhỏ hơn kích thước của sản phẩm cuối cùng, do trong quá trình biến đổi α-quắc (mật độ 2,65$g.cm^{-3}$) thành α-tridimit (2,32$g.cm^{-3}$) và α-cristobalit (2,27$g.cm^{-3}$), thể tích vật liệu sau khi nung tăng.

Sau khi nung, thành phần khoáng chính của VLCL dinas dao động trong khoảng 60 ÷ 80% α-tridimit và α-cristobalit 5 ÷ 30% quắc và 8 ÷ 15% pha thủy tinh giàu SiO_2 (70 ÷ 80%) và luôn biến đổi trong quá trình sử dụng.

Khoáng α-tridimit là khoáng quan trọng, cần thiết nhất trong sản phẩm VLCL dinas, do làm tăng độ bền nhiệt (biến đổi thể tích nhỏ hơn so với cristobalit). Hơn nữa, với dạng tinh thể hình kim phân bố đều trong khối VLCL, α-tridimit làm tăng độ bền cơ lên rất nhiều.

Dinas là VLCL có độ chịu lửa cao và rất bền nhiệt ở vùng nhiệt độ cao trên 600°C (ở vùng nhiệt độ thấp hơn 600°C, độ bền nhiệt không cao do có khả năng biến đổi thành α-quắc kèm biến đổi thể tích riêng lớn). VLCL dinas thường dùng lát vòm lò làm việc ở nhiệt độ cao, do không bị biến đổi thể tích khi làm việc, cấu trúc bền vững. Có nhiều chủng loại dinas, các loại VLCL dinas khác nhau về mức độ biến đổi khoáng, độ xốp, độ chịu lửa.

6.5.1.1 Ảnh hưởng của các phụ gia

$Ca(OH)_2$ được dùng như chất kết dính (đôi khi người ta còn dùng thêm các chất keo hữu cơ để tăng tác dụng dẻo tạo thuận lợi cho quá trình tạo hình), đồng thời cung cấp CaO có tác dụng khoáng hóa cho quá trình chuyển hóa α-quắc thành α-tridimit. Cần lưu ý rằng chất khoáng hóa cho quá trình biến đổi α-quắc thành α-tridimit còn có R_2WO_4 (trong đó R: Na, K và Li) và các oxit kiềm nói chung; các chất khoáng hóa loại này tham gia tạo

dung dịch rắn, làm thay đổi các thông số ô mạng tinh thể. Chất khoáng hóa được dùng phải đảm bảo những tính chất khác của vật liệu. Cùng với CaO, trong thực tế FeO và Fe_2O_3 (nguyên liệu là xỉ sắt hoặc quặng pyrit FeS_2) cũng được dùng với tác dụng khoáng hóa. Trong trường hợp này, cần khống chế môi trường khử vì tác dụng khoáng hóa của FeO mạnh hơn Fe_2O_3.

Tác dụng của chất khoáng hóa trong trường hợp này là:

- Giảm nhiệt độ tạo pha lỏng.
- Tạo dung dịch rắn với α-tridimit, nhờ đó α-trdimit bền vững

CaO trong hỗn hợp bắt đầu phản ứng với SiO_2 từ 600 ÷ 700°C, ban đầu tạo $2CaO.SiO_2$, sau đó chuyển thành $CaO.SiO_2$ (giả wolastonhit). Phần lớn các khoáng này chuyển vào pha lỏng; pha lỏng bắt đầu hình thành trong hệ từ 1100°C và quá trình chuyển hóa quắc xảy ra rất mạnh từ 1300°C, ở nhiệt độ này sự dãn nở do biến đổi thù hình của SiO_2 có thể vượt quá tác dụng lấp tràn lỗ trống của pha lỏng, vì vậy tốc độ biến đổi trong giai đoạn này rất nhỏ.

Trên biểu đồ pha hệ SiO_2-CaO và SiO_2-Fe_2O_3, lượng pha lỏng xuất hiện nhiều với một lượng tạp chất nhỏ, đồng thời ít biến đổi theo nhiệt độ, ít ảnh hưởng tới độ chịu lửa của vật liệu. Các oxit MgO và MnO không ảnh hưởng nhiều tới sự tạo pha lỏng với SiO_2.

Al_2O_3 và TiO_2 là những tạp chất không mong muốn. Phân tích biểu đồ pha hệ Al_2O_3-SiO_2, ở vùng hàm lượng SiO_2 cao, đường cong cân bằng lỏng - rắn dốc, chỉ cần lượng tạp chất Al_2O_3 rất nhỏ cũng tạo lượng pha lỏng rất lớn, làm giảm mạnh độ chịu lửa của VLCL dinas. Mặc dù sự hình thành pha lỏng sớm cũng có khả năng giúp hình thành α-tridimit, vì vậy, có thể coi Al_2O_3 như chất khoáng hóa. Hàm lượng Al_2O_3 là một chỉ số để lựa chọn nguyên liệu, yêu cầu $Al_2O_3 < 0,6\%$ khối lượng. Tương tự như vậy là trường hợp TiO_2.

Chất khoáng hóa CaO (2 ÷ 3%) còn có tác dụng tạo hệ ba cấu tử SiO_2-Al_2O_3-CaO và SiO_2-TiO_2-CaO làm giảm tác dụng tạo pha lỏng của Al_2O_3 cũng như TiO_2.

6.5.1.2 Chế độ nung

Tốc độ nung ảnh hưởng tới tốc độ biến đổi thù hình của SiO_2.

Tốc độ chuyển hóa cần khống chế thích hợp để không làm thể tích biến đổi nhanh gây nứt vỡ sản phẩm. Tốc độ biến đổi

nhiệt độ trong quá trình nung VLCL dinas rất chậm trong một khoảng nhiệt độ rất rộng. Ví dụ:

Bảng 6.10 *Chế độ nung VLCL dinas*

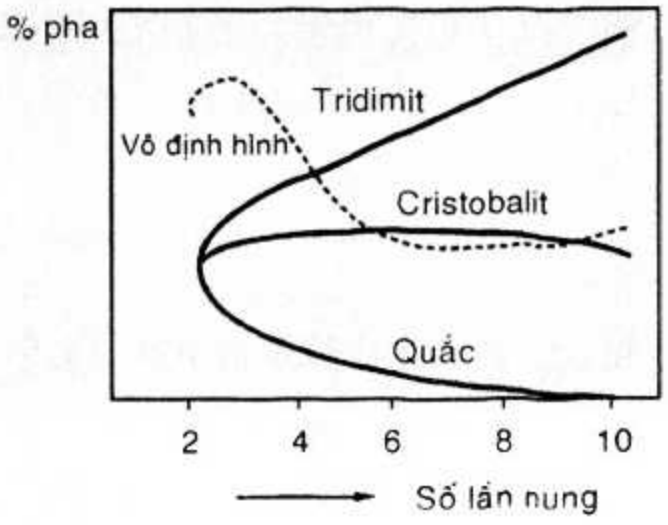
Tăng nhiệt độ			Giảm nhiệt độ		
Khoảng nhiệt độ	Tốc độ °C/h	Môi trường	Khoảng nhiệt độ	Tốc độ °C/h	Môi trường
20 ÷ 500	20		1430 ÷ 1300		
500 ÷ 650	10		1300 ÷ 900		
650 ÷ 900	15		900 ÷ 600		
900 ÷ 1100	8		600 ÷ 300		
1100 ÷ 1300	6		300 ÷ 50		
1300 ÷ 1350	3		–	–	
1350 ÷ 1410	2	Khử	–	–	
1410 ÷ 1430	1	–	–	–	
Lưu ở 1430°C trong 30h			–	–	

Tốc độ chuyển hóa phụ thuộc kích thước hạt, nồng độ tạp chất và dạng nguyên liệu ban đầu (các nguyên liệu chứa axit silicic vô định hình có tốc độ biến đổi nhanh và đều hơn).

Trong quá trình làm việc của VLCL dinas, thành phần pha của vật liệu luôn biến đổi, hàm lượng α-triđimit luôn tăng, hàm lượng quắc luôn giảm như chỉ ra ở hình 6.24. Chính nhờ biến đổi pha như vậy, VLCL dinas có độ chịu lửa rất cao.

Độ xốp của VLCL dinas khá lớn (17 ÷ 30%) do quá trình biến đổi thù hình. Vai trò kết khối ở đây cần xét đoán thận trọng. Dinas thông thường có mật độ 2,38 ÷ 2,45$g.cm^{-3}$ với hàm lượng tạp chất tạo pha lỏng (như Al_2O_3, TiO_2 và các oxit kiềm) càng thấp càng tốt.

Gạch chịu lửa dinas-crom: Cr_2O_3 trong dinas làm chậm quá trình tạo α-tridimit, đây là lý do giải thích tại sao các sản phẩm crom-dinas kém bền. Tuy nhiên, Cr_2O_3 có tác dụng tăng bền hóa cho sản phẩm do làm tăng độ sít đặc của vật liệu.



Hình 6.24 *Biến đổi thành phần pha khi nung lại VLCL dinas*

Gạch chịu lửa dinas-zircon để tăng độ bền hóa, trong một số trường hợp đặc biệt, người ta thêm zircon (tới 70%) vào phối liệu với đá quắc tạo vật liệu chịu lửa dinas-zircon.

6.5.2 Vật liệu chịu lửa sammot

Sammot là đất sét hoặc cao lanh chịu lửa được nung tới kết khối ở dạng cục nhỏ. Để tạo nên VLCL sammot, trộn bột sammot (vật liệu gầy) với đất sét (chất tạo dẻo) để tạo hình, rồi đem nung kết khối lại ta có VLCL sammot với thành phần hóa tương tự như thành phần nguyên liệu ban đầu (trừ lượng mất khi nung).

Thành phần VLCL sammot có thể biến đổi trong khoảng rất rộng, thông thường hàm lượng Al_2O_3 trong giới hạn 15 ÷ 46%, đây là giới hạn thành phần của đất sét chịu lửa và khoáng caolinhit nung kết khối.

6.5.2.1 Phân loại VLCL sammot

Có thể phân loại sammot theo thành phần SiO_2 (hoặc Al_2O_3). Hàm lượng SiO_2 càng tăng, tính axit cũng tăng. Nhưng khi tăng hàm lượng SiO_2 trong VLCL sammot, độ chịu lửa giảm, điều này phù hợp với độ dốc của đường cong trên biểu đồ pha hệ SiO_2-Al_2O_3 trong vùng thành phần VLCL sammot.

Thường phân VLCL sammot ra thành những nhóm như sau:

Phân loại theo độ bền hóa

Loại axit: $SiO_2 > 80\%$

Bán axit: SiO_2 khoảng 60 ÷ 80% ($Al_2O_3 + TiO_2 < 30\%$).

Sammot: SiO_2 50 ÷ 70% ($Al_2O_3 + TiO_2$ khoảng 30 ÷ 45%)

Bazơ: $SiO_2 < 60\%$ ($Al_2O_3 + TiO2 > 45\%$).

Theo độ chịu lửa

Sammot O: có độ chịu lửa không dưới 1750°C

Sammot A: có độ chịu lửa khoảng 1730°C

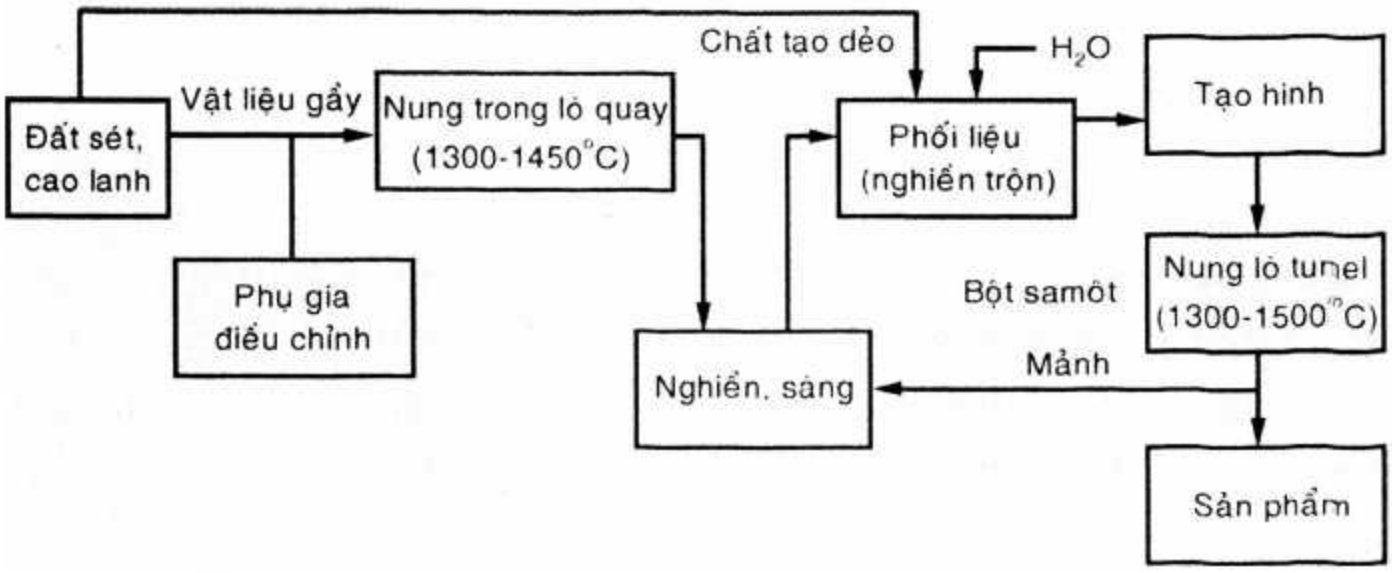
Sammot B: với độ chịu lửa 1670°C

Sammot C: độ chịu lửa không dưới 1580°C.

Một nhóm VLCL sammot quan trọng là các loại gạch xốp cách nhiệt. Để tạo lỗ xốp trong các loại VLCL sammot, người ta cho thêm vào nguyên liệu những chất khi cháy tạo hơi bay đi như những chất hữu cơ, mùn cưa, than, tro trấu, rơm rạ... hoặc những chất phân hủy bay hơi ở nhiệt độ cao như: $CaCO_3$; $Al(OH)_3$;

$CaSO_4$... Các loại gạch xốp được phân loại theo độ xốp, theo khối lượng thể tích hoặc theo độ dẫn nhiệt.

6.5.2.2 Sơ đồ công nghệ



Hình 6.25 *Sơ đồ công nghệ sản xuất một loại GCL sammot*

Nguyên liệu chính là đất sét chịu lửa (hoặc cao lanh), một phần được nung trong lò quay hoặc lò phòng thành sammot, một phần dùng làm chất tạo dẻo. Trong những trường hợp cần điều chỉnh thành phần, ta thêm phụ gia điều chỉnh, chủ yếu là các nguyên liệu giàu Al_2O_3 (cao lanh, boxit, đất sét cao nhôm, bột Al_2O_3 kỹ thuật...).

Quá trình hóa lý xảy ra khi nung đất sét làm sammot được giải thích trên biểu đồ pha hệ Al_2O_3-SiO_2, trong đó hàm lượng Al_2O_3 từ 15 ÷ 46% khối lượng. Nhiệt độ nung đất sét làm sammot rất khác nhau, từ 1250 ÷ 1550°C.

Sammot "gầy" được nghiền mịn, sàng phân loại cỡ hạt để phối liệu tạo hình. Cỡ hạt tối đa của vật liệu "gầy" phụ thuộc kích thước sản phẩm cuối cùng, thường khoảng 1*mm*. Cỡ hạt "gầy" lớn, mộc bền, sản phẩm ít co khi nung tiếp theo nhưng khó tạo hình. Bảng 6.11 là thành phần phối liệu hạt của một loại VLCL sammot:

Bảng 6.11 *Tỷ lệ cỡ hạt trong một loại VLCL sammot*

Cỡ hạt (*mm*)	Hàm lượng (%)
0,6 ÷ 1	28 ÷ 32
0,4 ÷ 0,6	18 ÷ 22
0,088 ÷ 0,4	20 ÷ 25
0 ÷ 0,088	25 ÷ 30

Cỡ hạt ảnh hưởng trước hết tới độ co, sau đó ảnh hưởng tới độ bền hóa của sản phẩm, như đã phân tích ở trên. Chất làm vật liệu

"gầy" có thể dùng mảnh gạch xây dựng, mảnh gạch sammot. Quá trình công nghệ theo chu trình kín, tiết kiệm tối đa nguyên liệu đất sét, đây là một trong những lý do làm VLCL sammot tương đối rẻ.

Vật liệu "gầy" chiếm khoảng 50 ÷ 80% khối lượng, với phương pháp nén khô có thể lên tới 95%. Phần còn lại là đất sét trong vai trò chất tạo dẻo và phụ gia điều chỉnh.

Đất sét được nghiền và sàng phân loại cỡ hạt, thường là hạt qua sàng 0,5 ÷ 0,8*mm*. Nhờ chất tạo dẻo, quá trình tạo hình thuận lợi hơn, có thể nghiền trộn chung với vật liệu "gầy" trong các máy nghiền trộn hai trục hoặc các máy nghiền trộn cơ học khác. Sản phẩm có thể tạo hình bằng nhiều phương pháp khác nhau như ép khô hoặc bán khô, tạo hình dẻo hoặc đổ rót.

6.5.2.3 Nung sammot

Sau khi tạo hình, sản phẩm được sấy rồi nung trong lò phòng gián đoạn hoặc lò tunel liên tục trong khoảng nhiệt độ cũng rất rộng, khoảng 1300 ÷ 1450°C, đôi khi tới 1500 ÷ 1550°C.

Điều kiện nung sammot cũng không quá nghiêm ngặt, không cần quan tâm nhiều tới môi trường nung (trung tính hoặc oxy hóa nhẹ). Cần chú ý độ co khi nung, biến đổi thể tích chủ yếu do biến đổi đa hình SiO_2 tự do lẫn trong nguyên liệu...

Quá trình biến đổi pha khi nung là quá trình biến đổi pha khi nung đất sét đã phân tích ở những phần trên, có thể tóm tắt như sau: sau quá trình sấy, biến đổi đa hình SiO_2, tạo meta caolinhit, tạo mulit nguyên sinh, gạch bắt đầu kết khối từ 900 ÷ 950°C. Từ nhiệt độ này, do sự hình thành pha lỏng, tinh thể mulit phát triển mạnh hơn (mulit thứ sinh). Phân tích thành phần pha VLCL sammot, pha tinh thể nhiều nhất là mulit, sau đó là các dạng thù hình của SiO_2, chủ yếu là quắc. Pha thủy tinh chiếm từ 40 ÷ 60%, đây là những thành phần quyết định độ chịu lửa và độ bền nhiệt của VLCL sammot.

Trên biểu đồ pha hệ Al_2O_3-SiO_2, trong miền thành phần của VLCL sammot (15 ÷ 46% Al_2O_3), khi hàm lượng SiO_2 tăng, độ chịu lửa của vật liệu có khả năng giảm, do làm tăng lượng pha lỏng trong thành phần khi cân bằng. Tuy nhiên, do độ dốc của đường cong cân bằng lỏng - rắn trong khoảng thành phần này tương đối nhỏ, nên trên thực tế biến đổi thể tích khi nung của VLCL sammot rất nhỏ (khoảng 1 ÷ 2%, hoặc cao là 4 ÷ 6%), cho phép VLCL sammot được sử dụng rất phổ biến.

Giới hạn hàm lượng Al_2O_3 của VLCL sammot khoảng 46% tương đương thành phần Al_2O_3 trong cao lanh và độ chịu lửa 1770°C. Hàm lượng Al_2O_3 tăng quá giới hạn này, ta có sản phẩm khác loại. Phụ gia điều chỉnh như trên sơ đồ công nghệ, thường là các nguyên liệu nhằm tăng hàm lượng Al_2O_3, đó là các khoáng nhóm silimanhit, bột Al_2O_3 kỹ thuật, bôxit...

Chế đô nung một sản phẩm VLCL sammot có thể như sau:

Bảng 6.12 *Chế độ nung VLCL sammot*

Khoảng nhiệt độ	Tốc độ biến đổi nhiệt độ (°C/h)
20 ÷ 600	10
600 ÷ 900	20
900 ÷ 1400	25
Ở 1400°C lưu trong 24h, sau đó hạ nhiệt độ như sau: 1400 ÷ 1300	 20
1300 ÷ 900	10
900 ÷ 40	20

6.5.2.4 Tính chất chung

Sản phẩm VLCL sammot được sản xuất trong một quy trình công nghệ không quá ngặt, sẽ có chất lượng và giá thành rất khác nhau. Với những sản phẩm chất lượng cao, vật liệu được nghiền rất mịn tạo sản phẩm có độ xốp rất nhỏ, hàm lượng Al_2O_3 43 ÷ 45%, nung ở 1500°C, độ chịu lửa của VLCL có thể đạt tới 1700°C, độ bền uốn 100*MPa*. Một số tính chất của VLCL sammot thông thường:

Độ co khi nung (%): 6 ÷ 12%
Nhiệt độ nung kết khối: 1250 ÷ 1500°C
Nhiệt độ làm việc: 1470 ÷ 1600°C

6.5.3 Vật liệu chịu lửa cao nhôm

Là tên chỉ nhóm vật liệu chịu lửa hệ SiO_2-Al_2O_3 với hàm lượng Al_2O_3 lớn hơn 50%. Trên biểu đồ pha hệ SiO_2-Al_2O_3 ta có thể thấy từ khoảng này, hàm lượng Al_2O_3 càng tăng, khả năng chịu lửa của vật liệu cũng sẽ tăng, xét theo khả năng tạo pha lỏng trên biểu đồ pha. Một số loại vật liệu trong hệ này có đặc tính sau:

Al_2O_3 từ 50 ÷ 70%, nguyên liệu từ cao lanh giàu Al_2O_3. Lượng khoáng mulit hình thành nhiều hơn nhưng VLCL có độ dãn nở thể tích lớn hơn, sản phẩm có độ chịu lửa cao khoảng 1800°C và nhiệt độ sử dụng thường là 1600°C.

Al_2O_3 từ 60 ÷ 75% (cao alumin), ta có nhóm VLCL silimanhit hoặc mulit. Do trong quá trình tạo mulit vật liệu dãn nở mạnh, quá trình nung làm vật liệu "gầy" trở nên quan trọng hơn, cần nung ở nhiệt độ cao hơn. Nguyên liệu thường dùng là kyanit tự nhiên hoặc có thể là bôxit (cung cấp Al_2O_3) nung cùng đất sét.

Al_2O_3 từ 72% trở lên, vật liệu làm "gầy" là mulit nung ở 1650 ÷ 1700°C hoặc mulit nấu chảy. Pha tinh thể trong trường hợp này còn có corund. Nhờ vậy sản phẩm rất ổn định thể tích trong quá trình sử dụng, độ chịu lửa của các vật liệu nhóm này cũng do vậy rất cao (1770 ÷ 1850°C). Nhiệt độ nung sản phẩm tương đối cao, khoảng 1500 ÷ 1600°C.

Al_2O_3 > 80% ta có VLCL corund. Vật liệu "gầy" là corund nóng chảy hoặc kết khối. Chất tạo dẻo là đất sét, chất kết dính $AlCl(OH)_2$.

6.6 VẬT LIỆU CHỊU LỬA BAZƠ

Là nhóm VLCL chứa ít hoặc hầu như không chứa SiO_2. Thành phần nguyên liệu chính chứa MgO và CaO. Các VLCL manhezi, manhezi-crom, crom-manhezi và dolomit thuộc về nhóm này.

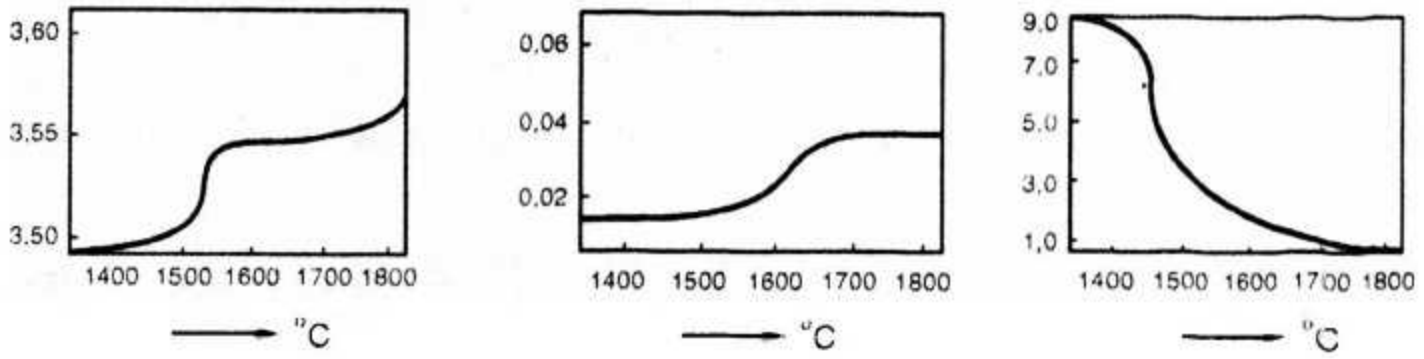
6.6.1 Vật liệu chịu lửa manhezi

Là VLCL phổ biến nhất cho công nghiệp luyện kim do có độ chịu nhiệt và bền xỉ cao. Tên vật liệu xuất phát từ tên nguyên liệu chính manhezit $MgCO_3$. Trong tự nhiên có hai dạng manhezit, loại thứ nhất có manhezit ($MgCO_3$) cấu trúc tinh thể mịn hoặc vô định hình, hàm lượng tạp chất chứa sắt rất ít; loại thứ hai có cấu trúc tinh thể, chứa nhiều tạp chất Fe_2O_3, SiO_2 và Al_2O_3.

Khoáng cơ bản trong VLCL manhezi là periclaz MgO, có nhiệt độ nóng chảy cao (2826°C). VLCL manhezi khả năng chống ăn mòn xỉ sắt và các chất nóng chảy bazơ, không có sự biến đổi đa hình khi biến đổi nhiệt độ, nhưng hệ số dãn nở nhiệt rất cao do đó không chịu được biến đổi nhiệt độ đột ngột.

Quy trình công nghệ cơ bản là quá trình gia công nhiệt làm phân hủy $MgCO_3$ và sau đó nung kết khối MgO ở nhiệt độ cao. $MgCO_3$ phân hủy thành MgO và CO_2 bắt đầu từ 400°C. Ở 600°C quá trình phân hủy rất mãnh liệt, sản phẩm clinker rắn MgO thu được có độ xốp cao, dễ thủy hóa tạo $Mg(OH)_2$.

Để tạo sản phẩm có thể sử dụng vào mục đích công nghiệp, MgO được nung kết khối sau đó ở nhiệt độ trên 1600°C trong lò quay, lò tunel hoặc lò phòng. Sản phẩm sau khi nung có độ kết khối đủ để chống sự thủy hóa và có thể dùng như VLCL kết khối hoặc dạng bột. Quá trình biến đổi $MgCO_3$ khi nung được chỉ ra trên hình 6.26.



a) Mật độ ($g.cm^{-3}$) *b) Kích thước tinh thể (mm)* *c) Mức hydrat hóa (%)*

***Hình 6.26** Ảnh hưởng của nhiệt độ nung tới tính chất manhezi*

Fe_2O_3 lẫn trong nguyên liệu ở nhiệt độ cao có thể phản ứng với MgO tạo dung dịch rắn (manhezi-wustit) hoặc có thể là ferit $MgO.Fe_2O_3$. Dung dịch rắn giữa Fe_2O_3 và MgO có kích thước tinh thể lớn và nhuộm màu tối cho tinh thể periclaz. Khi làm lạnh, Fe_2O_3 lại tách ra pha tinh thể ferit mịn. Quá trình tạo tinh thể ferit thuận lợi hơn trong môi trường oxy hóa. Pha lỏng nóng chảy tạo thành giữa các hạt periclaz có chứa lượng nhỏ SiO_2, có độ nhớt nhỏ và khả năng kết tinh lớn, khi làm lạnh nhanh tạo pha thủy tinh ảnh hưởng tới độ chịu lửa của sản phẩm. Ngoài những thành phần pha chủ yếu trên, trong hệ có thể có các tinh thể khác như:

- $2MgO.SiO_2$ (forsterit)
- $CaO.MgO.SiO_2$ (monticellit)
- $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ (brownmillerit)...

Thành phần và các pha tinh thể trong hệ có thể định hướng nhờ biểu đồ pha có các thành phần tương ứng. Ảnh hưởng rõ nhất là các khoáng thuộc hệ $MgO-CaO-Fe_2O_3-SiO_2$. Tùy thuộc tỷ lệ CaO: SiO_2, các khoáng có thể có trong hệ là:

1- MgO; MF; M_2S; CMS (CaO: $SiO_2 = 0 \div 1,0$)
2- MgO; MF; CMS; C_3MS_2 (CaO: $SiO_2 = 1,0 \div 1,5$)
3- MgO; MF; C_3MS_2; C_2S (CaO: $SiO_2 = 1,5 \div 2,0$)
4- M; MF; C_2F; C_2S (CaO: $SiO_2 > 2$)
5- MgO; C_2F; C_2S; C_3S
6- MgO; C_2F; C_3S; CaO

Các nghiên cứu khác có thể đưa những kết quả khác, tùy thuộc thành phần nguyên liệu ban đầu, nhiệt độ nung...

Clinker magnezi có thành phần pha phức tạp như trên có cỡ hạt lớn nhất khoảng 15*mm*. Để tạo hình tiếp, trộn clinker với nước và phụ gia theo tỷ lệ xác định. Phụ gia thường là $2 \div 6\%$ Al_2O_3 có tác dụng tạo pha kết dính spinel, tăng độ bền nhiệt của sản phẩm. Nước có tác dụng tạo lớp màng hydroxit mỏng ngay trên bề mặt hạt, hoạt hóa quá trình phản ứng và giúp liên kết tốt hơn.

Có thể dùng các muối sulfit tăng độ bền liên kết sản phẩm tạo hình. Ví dụ với các sản phẩm không nung, có thể dùng $MgSO_4$. Tác dụng liên kết do sự hình thành chất kết dính $5Mg(OH)_2.MgSO_4.3H_2O$. Hoặc có thể dùng các chất kết dính phốt phát, như dung dịch polyme meta-phốt phát Natri $(NaPO_3)_n$. Các chất kết dính cho VLCL manhezi vẫn luôn được quan tâm nghiên cứu.

Bột clinker manhezi trộn lẫn phụ gia và chất kết dính được ép tạo hình ở áp lực khoảng 100*MPa* và sấy cẩn thận, chú ý tới nhiệt do quá trình thủy hóa MgO.

Sản phẩm tạo hình xong được nung trong lò tunel. Trong khoảng $400 \div 1200°C$ độ bền cơ của mộc giảm do phân hủy các hydroxit. Nhiệt độ nung kết khối từ $1550 \div 1800°C$, toàn bộ chu trình nung $3 \div 5$ ngày đêm. Môi trường nung là oxy hóa để tránh tạo ferit magie dễ chảy. Trong quá trình nung, pha lỏng xuất hiện thấm ướt bề mặt, có tác dụng như chất kết dính. Nếu chất lỏng thấm ướt kém, cầu nối tạo thành giữa các hạt periclaz do kết khối pha rắn, làm tăng độ bền cơ nhiệt của hệ.

Pha lỏng cũng kéo theo quá trình nóng chảy, hòa tan rất phức tạp và do đó tạo thành phần pha mới, có thể khác nhiều so với thành phần pha phân tích ở trên.

Vật liệu chịu lửa manhezi trong quá trình làm việc có khả năng hấp thu một lượng oxit sắt rất lớn tạo ferit hoặc dung dịch rắn manhezi- wustit, nhưng đồng thời cũng dễ tạo pha lỏng làm giảm các tính chất cơ nhiệt của VLCL. Vật liệu cũng có thể bị phá hủy do sự biến đổi áp suất riêng phần của oxy, bởi do đó kéo theo sự biến đổi hàm lượng các oxit sắt trong hệ. Ví dụ trong môi trường khử, ferit magie (MgO.FeO) có thể chuyển thành manheziwustit (dung dịch rắn hệ MgO-FeO); sự biến đổi đó làm biến đổi thể tích làm vật liệu có thể bị nứt vỡ.

Vật liệu chịu lửa manhezi làm tường lò luyện kim nấu thép, lót vùng nung lò quay xi măng Poóclăng, buồng hồi nhiệt lò nấu thủy tinh... Trong quá trình sử dụng, phải tránh tiếp xúc với nước và hơi ẩm, vì MgO luôn có xu hướng hydrat hóa, làm hư hỏng sản phẩm.

Yêu cầu về chất lượng sản phẩm trước hết là yêu cầu cao về chất lượng nguyên liệu. Nguyên liệu cần phải làm giàu (tuyển nổi); hàm lượng tạp chất cần nhỏ nhất. Ví dụ: 0,2 ÷ 1% SiO_2; 0,2 ÷ 3% Fe_2O_3; tỷ lệ CaO: $SiO_2 \approx 2$

Khi nguyên liệu tự nhiên không đáp ứng được yêu cầu kỹ thuật, người ta đã phải dùng các phương pháp hóa học:

- Tổng hợp từ nước biển
- Làm giàu nguyên liệu tự nhiên bằng phương pháp hóa học.

Các VLCL sản xuất từ các nguyên liệu này mang tên riêng là VLCL periclaz, để phân biệt với VLCL manhezi được sản xuất từ nguyên liệu tự nhiên.

Trên cơ sở nguyên tắc phản ứng của vôi hoặc dolomit với nước biển tạo hydroxit magie:

$$2CaO + (MgSO_4 + MgCl_2 + H_2O) = 2Mg(OH)_2 + CaSO_4 + CaCl_2$$

$Mg(OH)_2$ trước hết được nung 1600 ÷ 1900°C trong lò quay. Sau đó được nung ở nhiệt độ cao hơn, đồng thời loại bỏ B_2O_3 nóng chảy lẫn trong nguyên liệu (B_2O_3 từ 1% trở lên làm giảm mạnh độ chịu lửa của VLCL). Thành phần clinker magie từ nước biển:

0,8 ÷ 3,2% SiO_2; 0,2 ÷ 0,5% Fe_2O_3; 0,6 ÷ 4,5% CaO
0,02 ÷ 0,2% B_2O_3; 87 ÷ 97% MgO

Phương pháp hóa học làm giàu nguyên liệu có thể thu được MgO tới 98%, quá trình có thể như sau:

1- Phân hủy manhezi trong HCl 20%, loại bỏ các hydroxit Fe và Al, phân tách dung dịch thành MgO và HCl trong thiết bị phản ứng ở 900 ÷ 1000°C.

2- Hòa tan manhezi bởi dung dịch HNO_3 hoặc NH_4NO_3, sau khi tách hydroxit Fe và Al, kết tủa bởi amoniac thành $Mg(OH)_2$, lọc và nung.

3- Đưa MgO vào huyền phù nước thành $Mg(HCO_3)_2$ làm bay hơi CO_2 dưới áp suất, làm kết tủa thành $MgCO_3.3H_2O$ không tan, lọc và nung.

6.6.2 Vật liệu chịu lửa crom-manhezi

Là VLCL kết hợp hai loại VLCL thành phần là manhezi và cromit nhằm khắc phục những thiếu sót của VLCL manhezi.

Vật liệu chịu lửa crom-manhezi phát triển khá nhanh, có thể dùng làm tường hoặc vòm lò Mactanh trong luyện kim. VLCL crom-manhezi có độ chịu lửa tốt hơn, không thay đổi thể tích và cường độ cơ học cao hơn ở nhiệt độ cao độ bền xỉ không kém so với VLCL manhezi. Dùng thay VLCL dinas làm vòm lò có thể tăng nhiệt độ làm việc lên tới 1650°C. Việc lò Mactanh trở nên lạc hậu trong công nghệ luyện kim làm giảm ý nghĩa của VLCL crom-manhezi.

Nguyên liệu sản xuất VLCL crom-manhezi là clinker manhezi và quặng cromit ($FeO.Cr_2O_3$) tự nhiên (50 ÷ 80%).

Do sự thay đổi số oxy hóa của Fe khi nung, sản phẩm nung rất dễ dãn nở, tạo sản phẩm xốp, kém bền cơ. Để hạn chế hiện tượng này, nguyên liệu phải có kích thước hạt tương đối nhỏ (dưới 2*mm*). Hỗn hợp nguyên liệu được nung ở nhiệt độ rất cao, tới 1800°C trong lò tunel. Do nhiệt độ cao tỷ lệ manhezi và cromit là rất khác nhau tạo những dung dịch rắn với thành phần rất phức tạp. Pha tinh thể có chứa periclaz, spinel nguyên sinh và thứ sinh, fosterit, monticellit...

Ở nhiệt độ cao, quanh hạt nguyên liệu quặng crom và periclaz tạo lớp chất chảy silicat đóng vai trò như chất kết dính. Trong những năm gần đây, người ta tạo dạng vật liệu crom-manhezi mới, trong đó liên kết giữa các hạt vật liệu là liên kết trực tiếp, còn gọi đó là liên kết thứ sinh, được tạo thành do các tinh thể tách ra từ lớp silicat nóng chảy khi làm lạnh. Liên kết trực tiếp chỉ tạo thành khi nung ở nhiệt độ cao (từ 1550°C).

Vật liệu chịu lửa crom-manhezi với liên kết trực tiếp rất bền nhiệt, bền hóa và thể tích không đổi ngay ở nhiệt độ cao tới 1800°C. Trong trường hợp lớp bề mặt chịu ảnh hưởng của các oxit sắt, vật liệu có biểu hiện dãn nở.

Ngoài các sản phẩm tạo hình nung kết khối, còn có những sản phẩm không nung dùng chất liên kết hóa học. Trong các chất liên kết, có thể kể tới phụ gia $MgSO_4$, $MgCl_2$ hoặc các poly-photpho kiềm. Các chất liên kết chỉ có tác dụng ở nhiệt độ thấp, tạo nên những kết cấu xây dựng nhất định. Ở nhiệt độ 700 ÷ 1200°C, vật liệu sẽ bị giảm độ bền do sự phân hủy các chất liên kết, sau đó ở

nhiệt độ cao hơn, các quá trình hóa lý xảy ra, sản phẩm có những khoáng cần thiết, trở nên bền vững.

6.6.3 Vật liệu chịu lửa dolomi

Nguyên liệu cơ bản là dolomit $CaMg(CO_3)_2$, khá phổ biến trong tự nhiên. Sản phẩm khi khử CO_2 là hỗn hợp MgO và CaO, dễ thủy hóa hơn MgO nhưng khó thủy hóa hơn CaO, rất khó bảo quản nên ít được sử dụng.

Để sản xuất VLCL dolomi, nguyên liệu được nung trong lò phòng hoặc lò quay từ 1500 ÷ 1700°C. Nhiệt độ nung càng cao, sản phẩm càng kết khối tốt, khó thủy hóa. Dolomi có tổng hàm lượng (MgO+CaO) > 97%, nung ở nhiệt độ 1700 ÷ 1900° có độ xốp bé hơn 5%. MgO và CaO không phản ứng với nhau. Nguyên liệu luôn lẫn những tạp chất như SiO_2, Fe_2O_3 và Al_2O_3. Khi lẫn tạp chất sắt, pha lỏng có thể hình thành từ 1300°; tạp chất có SiO_2 dễ tạo các hợp chất với CaO như C_3S (alit) có khả năng đóng rắn khi thủy hóa.

Hạt VLCL dolomi sau khi nung có thể tạo hình rồi nung kết khối, hoặc có thể dùng ở trạng thái không nung thêm nữa. Chu trình nung tiếp ở 1400 ÷ 1600°C tương đối lâu. Sản phẩm sau khi nung phải bảo quản ngay trong mồ hóng. Vật liệu có độ xốp khoảng 15 ÷ 20%, bền uốn 40 ÷ 70*MPa*, nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng 1710 ÷ 1760°C. VLCL không nung tiếp được tạo hình nhờ chất kết dính là mồ hóng.

6.6.4 Vật liệu chịu lửa CaO-MgO với chất kết dính mồ hóng

Là loại vật liệu được dùng trong các lò luyện thép kiểu mới thay cho lò Máctanh. Thành phần nguyên liệu chính vẫn là periclaz, manhezi và dolomi với hàm lượng Fe_2O_3 và SiO_2 thấp.

Do môi trường lò luyện kim có tính khử mạnh, cacbon dư (mồ hóng) sẽ tạo lớp trên tường lò, ngăn các oxit như Fe_2O_3, CaO và SiO_2 ăn mòn sâu vào trong, nhờ đó tăng tuổi thọ của lò. Chất kết dính dùng cho các VLCL loại này cũng là mồ hóng. Mồ hóng lấp đầy các lỗ xốp bằng cách ép và gia nhiệt ở 250 ÷ 300°C. Các sản phẩm thường không nung lại.

Với các lò cao hiện đại, người ta dùng VLCL periclaz-grafit chứa tới 25%C, được đưa vào nguyên liệu dạng tự nhiên (grafit) hoặc nhân tạo (mồ hóng), một phần từ chất kết dính, trong trường hợp này là mồ hóng.

6.6.5 Vật liệu chịu lửa forsterit

Forsterit là hợp chất tinh thể có công thức khoáng $2MgO.SiO_2$, nhiệt độ nóng chảy 1890°C. Trong tự nhiên rất ít khi gặp dạng khoáng tinh khiết.

Vật liệu chịu lửa được sản xuất từ olivin (dung dịch rắn của forsterit và fayalit $2FeO.SiO_2$); hoặc từ serpentin $3MgO.2SiO_2.2H_2O$ và clinker manhezi.

Khi nung olivin, FeO bị oxy hóa thành Fe_2O_3 và xuất hiện $MgO.Fe_2O_3$ cân bằng với forsterit, đồng thời giải phóng SiO_2. SiO_2 tự do phản ứng với manhezi tạo forsterit. Nhiệt độ nung tương đối cao: 1550 ÷ 1700°C trong môi trường oxy hóa, sản phẩm có màu tối.

Vật liệu chịu lửa forsterit có tính chất tương tự VLCL manhezi, hệ số dãn nở nhiệt thấp hơn ($116.10^{-7}K$ so với $140.10^{-7}K$), kém bền xỉ nhưng bền SiO_2 hơn. Do có sắt trong thành phần, sự thay đổi áp suất riêng phần oxy làm thay đổi số oxy của sắt có thể phá hủy sản phẩm. Al_2O_3 có thể tạo spinel bền vững với MgO, ngăn cản quá trình $MgO.Fe_2O_3$ tạo thành dung dịch rắn manhezi-wustit làm tăng độ bền của VLCL, nhưng hàm lượng Al_2O_3 cao dễ tạo cordierit làm giảm độ bền của VLCL.

Vật liệu chịu lửa forsterit dùng cho lò xi măng, các buồng trao đổi nhiệt, buồng hồi nhiệt lò thủy tinh. Không dùng những nơi có tiếp xúc với lượng SiO_2 cao, do dễ tạo $MgO.SiO_2$.

6.6.6 Vật liệu chịu lửa zircon

Nguyên liệu chính là khoáng zircon tự nhiên ($ZrO_2.SiO_2$). Khoáng này có nhiệt độ nóng chảy cao (1677°C), khi nóng chảy phân hủy thành SiO_2 và ZrO_2. VLCL bền, không bị biến đổi đa hình cho tới khi nóng chảy.

Sản xuất VLCL zircon từ cát zircon được nghiền mịn cùng các chất tạo dẻo thích hợp, tạo hình nén hoặc đổ rót. Sản phẩm sau khi tạo hình được nung ở nhiệt độ tới 1550°C. Phụ gia cho quá trình nung thường là CaO, B_2O_3, P_2O_5... Tính chất ưu việt nhất của VLCL zircon là dẫn nhiệt tốt, hệ số dãn nở nhỏ, do đó sản phẩm rất bền nhiệt. VLCL zircon dùng làm khuôn đổ rót thép, trong lò thủy tinh do có độ bền hóa rất cao với thủy tinh bero-silicat nóng chảy.

Hiện nay, trên cơ sở thành phần hệ Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2 các VLCL mới đang được phát triển, thường ký hiệu A-Z-S. Ví dụ, VLCL với thành phần 65 ÷ 70% Al_2O_3; 12 ÷ 23% ZrO_2 và 10 ÷ 12% SiO_2. Pha tinh thể chịu lửa là tinh thể mịn zircon (ZS) và tinh thể thô corund (α-Al_2O_3). Nhờ vậy sản phẩm có độ bền nhiệt rất cao.

6.7 VẬT LIỆU CHỊU LỬA NẤU CHẢY

Độ xốp rất lớn (15 ÷ 25%, và có thể hơn) là khuyết điểm lớn nhất của tất cả các VLCL sản xuất trên cơ sở kết khối và phản ứng pha rắn với lượng pha lỏng ít hoặc thậm chí không có. Để tăng độ bền nhiệt của VLCL, phải dùng các hạt tương đối thô. Nhưng các lỗ xốp, nhất là các lỗ xốp liên thông lại làm giảm khả năng chống ăn mòn trong hỗn hợp nóng chảy của VLCL.

Để tăng độ bền chống ăn mòn (bền hóa), trong công nghệ luyện kim, thủy tinh cần dùng các VLCL có độ bền hóa rất cao. Những sản phẩm như vậy phải có mật độ rất cao, thường được sản xuất bằng công nghệ đúc. Hỗn hợp nguyên liệu được nấu chảy trong các lò nhiệt độ cao (như lò hồ quang) rồi đổ rót vào khuôn gang, grafit hoặc cát, sau đó được làm kết tinh lại. Để tránh ứng suất cơ, người ta cũng áp dụng kỹ thuật "ủ" sản phẩm, là giai đoạn làm nguội chậm, như trong kỹ thuật thủy tinh.

VLCL đổ rót có độ xốp nhỏ (2 ÷ 6%) và ưu điểm lớn nhất là không có những lỗ xốp hở, nhờ vậy tăng độ bền cơ, bền hóa. Độ bền nhiệt của VLCL đổ rót không cao, do tác dụng của pha thủy tinh.

VLCL nấu chảy dùng làm tường lò nấu thủy tinh, buồng vòi đốt nhiên liệu... Với lò luyện kim, thường dùng VLCL manhezi-crom nấu chảy.

6.7.1 Corund nấu chảy

Khi dùng lò hồ quang nấu bôxit, người ta thu được các hạt Al_2O_3 từ khối nóng chảy. Pha tinh thể chủ yếu là γ-Al_2O_3. Do hàm lượng tạp chất cao, sản phẩm có màu tối sẫm, thường dùng làm vật liệu bột mài hoặc nguyên liệu cho các VLCL corund.

VLCL corund nấu chảy dùng nguyên liệu là β-Al_2O_3 với phụ gia kiềm. Lượng phụ gia phải tính sao cho hỗn hợp nóng chảy kết

tinh không bị biến thành thủy tinh. Pha tinh thể chủ yếu trong sản phẩm là α-Al_2O_3.

VLCL corund-baddelyeit có độ dẫn điện cao, cần chú ý khi nấu bằng lò điện, trong trường hợp đó dùng VLCL corund tốt hơn. Để tăng độ bền hóa, có thể dùng phụ gia Cr_2O_3. Bản thân Cr_2O_3 không có khả năng tăng độ bền hóa, nhưng có thể tăng khả năng tạo spinel rubin, do đó tăng độ bền hóa. Trong trường hợp này spinel là dung dịch rắn dạng $(MgFe^{2+})\ O(Cr,Al,Fe^{3+})_2O_3$ (công thức thông thường của spinel: α-Al_2O_3-Cr_2O_3). Tuy nhiên, dùng Cr_2O_3 là một oxit tạo màu, không phải lúc nào cũng có lợi về cảm quan.

6.7.2 Sản phẩm cao alumin nấu chảy

Phối liệu được nấu chảy bằng lò hồ quang, lò điện... đúc thành khối, ủ thành gạch sản phẩm. Phương pháp này thường dùng sản xuất các loại gạch lót lò nấu thủy tinh và lò luyện kim. Phương pháp này cũng dùng để sản xuất sản phẩm mulit, mulit-zircon, mulit-corund... Ví dụ, VLCL mulit được nấu chảy từ hỗn hợp bột hoặc Al_2O_3 với đất sét. Sản phẩm chứa các tinh thể mulit, corund và một phần pha thủy tinh. Sản phẩm có khả năng chống ăn mòn trong các hỗn hợp nóng chảy tốt hơn nhiều các sản phẩm cùng kiểu nhưng sản xuất bằng phương pháp nung kết khối.

Hỗn hợp nguyên liệu được nấu chảy trong lò bể, thường có thêm các chất chảy (oxit các kim loại kiềm). Các chất chảy giúp cho hỗn hợp chảy ở nhiệt độ thấp hơn, nhưng cũng làm giảm các tính chất của VLCL như bền cơ, bền nhiệt, bền hóa. Hỗn hợp nóng chảy có độ đồng nhất cao được đổ vào các khuôn cát, grafit hoặc platin tạo thành những hình cần thiết. Tốc độ làm nguội phải đảm bảo để giảm ứng suất nhiệt xuất hiện khi làm nguội sản phẩm. Trên sản phẩm luôn tồn tại một lỗ rỗng kích thước khá lớn do hỗn hợp nóng chảy bị co lại khi làm lạnh (do kết tinh).

6.7.3 Gạch chịu lửa zircon (bakor)

Phối liệu đất sét và ZrO_2 hoặc $ZrO_2.SiO_2$ nấu chảy có tên thương mại "bakor" (hay zircon) là loại gạch có độ bền đặc biệt với kiềm và kiềm thổ. Hàm lượng các oxit có thể như sau:

ZrO_2: 20 ÷ 40%; Al_2O_3: 45 ÷ 60%; SiO_2: 12 ÷ 15%

Đây là loại gạch dùng rất nhiều trong công nghệ thủy tinh.

Cũng có thể dùng thành phần hơi khác, ta có VLCL Z-A-S nấu chảy. Nguyên liệu được dùng là corund-baddeleyit chứa khoáng zircon ($ZrO_2.SiO_2$) và Al_2O_3. Sau khi nấu chảy và làm nguội, pha tinh thể trong VLCL là corund (α-Al_2O_3), baddeleyit (ZrO_2) và 10 ÷ 20% pha thủy tinh. Các tính chất của sản phẩm (độ chịu lửa, độ bền hóa) phụ thuộc vào mức kết tinh. VLCL corund-baddeleyit có thành phần hóa trong khoảng 45 ÷ 55%Al_2O_3; 30 ÷ 42% ZrO_2 và 10 ÷ 15% SiO_2.

Trên biểu đồ pha, ứng với thành phần này, tinh thể mulit cũng có thể tồn tại trong thành phần của VLCL. Sự có mặt của mulit trong trường hợp này là không mong muốn, do xuất hiện có thể làm sai lệch thành phần pha lỏng, làm dư các oxit kim loại kiềm và B_2O_3. Trong khi rất cần pha lỏng quá lạnh tạo thủy tinh, do thủy tinh chảy mềm làm cân bằng ứng suất cơ học xuất hiện khi biến đổi thù hình ZrO_2, làm nứt vỡ sản phẩm.

Hàm lượng ZrO_2 45 ÷ 50% cho độ bền hóa cao nhất, hàm lượng cao hơn không có tác dụng.

6.8 VẬT LIỆU CHỊU LỬA GRAFIT

Những khối VLCL từ cacbon dùng nguyên liệu cơ bản là than cốc, có thể trộn lẫn với antraxit, cỡ hạt thông thường 0,5 ÷ 5*mm*. Chất tạo dẻo để tạo hình là mồ hóng. Phương pháp tạo hình thông thường là ép nóng hoặc đầm. Sản phẩm được nung trong môi trường không có oxy ở nhiệt độ 1400°C. Trong môi trường không có oxy, mồ hóng sinh ra có tác dụng liên kết các hạt vật liệu với nhau.

Tính chất của sản phẩm là tính chất của cacbon. Trong môi trường trung tính, cacbon bền tới 3500°C. Trong môi trường oxy hóa, trong khoảng 400 ÷ 600°C bị oxy hóa thành CO_2 và H_2O. Sản phẩm có độ xốp 15 ÷ 25%, phần lớn là lỗ có kích thước lớn. Các chất lỏng nóng chảy silicat không thể thấm sâu vào trong do cacbon không thấm ướt.

Khi sản xuất khuôn grafit cho công nghiệp luyện kim, người ta dùng nguyên liệu là grafit tự nhiên. Grafit tự nhiên có độ bền cơ kém nhưng bền trong môi trường oxy hơn. Có thể tạo vật liệu 0 ÷ 50% sammot, 10 ÷ 60% grafit tự nhiên và 20 ÷ 60% đất sét, hoặc có thể thêm SiC, nung 1000 ÷ 1350°C. Cũng có thể không dùng đất sét làm chất tạo dẻo, trong trường hợp đó dùng grafit tự nhiên và 30 ÷ 50% SiC.

6.9 VỮA VẬT LIỆU CHỊU LỬA

Trong quá trình sử dụng VLCL, trong các kết cấu xây dựng, nhiều trường hợp cần sử dụng các loại vữa chịu lửa để liên kết các khối VLCL định hình với nhau, hoặc lấp đầy những khe nứt lỗ trống có hình dạng bất kỳ giữa những viên GCL trong quá trình làm việc ở nhiệt độ cao.

Bảng 6.13 *Một số thành phần vữa chịu lửa*

Bột VLCL	Loại CKD	Hàm lượng	Nhiệt độ sử dụng max (°C)	Độ ẩm (%)	Bền uốn *MPa*	Mật độ gcm^{-3}
Al_2O_3 nấu chảy	AC*	17 ÷ 20	1800 ÷ 1900	9 ÷ 12	60	2,8 ÷ 2,9
Silimanhit	AC	18 ÷ 20	1550	10 ÷ 13	50	2,5
Sammot	AC	17 ÷ 22	1350 ÷ 1450	13 ÷ 14	35	2,1
Sammot	PC**	20 ÷ 25	1150	14 ÷ 16	25 ÷ 30	1,9
Sammot cao nhôm	AC	40	1400	30	10	1,7
Perlit dãn nở	PC	57	800	60	1	0,4
Al_2O_3 kết khối + đất sét (75+20%)	$Al(H_2PO_4)_3$	8	1800	6	-	-
Sammot	Đất sét	20	1400	12	-	-
Sammot + đất sét + $Al(OH)_3$ 65+10+10%	Na_2SiO_3	15	1200	8	-	-
Thủy tinh quắc (phế bỏ)	PC	3	1500	-	-	-

(*) và (**): AC xi măng alumin, PC xi măng Poóclăng.

CKD: chất hết dính

Thực chất vữa chịu lửa là bột "gầy" từ VLCL và các chất kết dính có khả năng đóng rắn ở nhiệt độ thường và VLCL sẽ kết khối lại ở nhiệt độ cao. Các chất kết dính không cần cường độ cao ở nhiệt độ thường, mà cường độ sẽ có được chủ yếu nhờ kết khối tiếp khi sử dụng ở nhiệt độ cao. Trong một số trường hợp, các kết cấu không cần vữa chịu lửa. Ví dụ, trong các lò thủy tinh khe hở giữa các viên gạch sẽ được lấp đầy nhờ thủy tinh chảy lỏng lấp đầy và nguội lại. Như vậy, về nguyên tắc vữa chịu lửa chính là nguyên liệu bột VLCL trước khi tạo hình rồi nung kết khối, khác chăng chính là chất kết dính ở nhiệt độ thường. Thường các loại vữa chịu lửa luôn có độ bền nhiệt tốt hơn VLCL định hình tương ứng. Một số thành phần vữa chịu lửa có thể tham khảo trong bảng 6.13.

6.10 VẬT LIỆU CÁCH NHIỆT

Trong rất nhiều trường hợp, VLCL cần có tính cách nhiệt tốt, nhằm giảm tổn thất nhiệt ra môi trường, tiết kiệm năng lượng và vật liệu chịu lửa, giảm chi phí xây dựng.

Vật liệu cách nhiệt thường được phân loại theo hệ số dẫn nhiệt λ, theo đó ở nhiệt độ chuẩn 25°C, có thể phân các vật liệu cách nhiệt thành:

- Cách nhiệt tốt, nếu $\lambda_{25} \leq 0,06$ ($W/m.°C$)
- Cách nhiệt trung bình, nếu λ_{25} từ $0,06 \div 0,115$ ($W/m.°C$)
- Cách nhiệt kém, nếu λ_{25} từ $0,115 \div 0,175$ ($W/m.°C$).

Cũng có thể phân vật liệu cách nhiệt thành hai nhóm:

- Nhóm vật liệu xốp
- Nhóm vật liệu sợi.

6.10.1 Vật liệu xốp

Tính cách nhiệt của các VLCL trước hết nhờ độ xốp và sau đó là độ dẫn nhiệt của phần vật liệu rắn. Phần lớn các vật liệu cách nhiệt có độ xốp rất cao. Các lỗ xốp làm đường dẫn nhiệt trở nên dài hơn. Phương thức truyền nhiệt trong lỗ xốp là đối lưu và bức xạ. Tính cách nhiệt của vật liệu phụ thuộc vào phần thể tích lỗ xốp, kích thước và dạng cấu trúc lỗ xốp. Mặt khác dễ thấy rằng, khi độ xốp tăng, rất nhiều tính chất khác của vật liệu sẽ bị kém đi, nhất là độ bền cơ của vật liệu ở nhiệt độ thường.

Nguyên liệu dùng tạo độ xốp của vật liệu thường là:

- Những chất cháy và bay hơi ở nhiệt độ tương đối thấp (như than, mạt cưa).
- Các chất muối phân hủy và bay hơi ở nhiệt độ cao (như đá vôi, đolomit, $Al(OH)_3$...).
- Dùng VLCL dạng bột rất mịn hoặc các chất tạo bọt hữu cơ.

Những chất cháy hoặc phân hủy được trộn chung trong phối liệu, tạo hình rồi đem nung. Do bị cháy hoặc phân hủy vì nhiệt, những chất này sẽ để lại trong vật liệu những lỗ xốp mà quá trình kết khối sau đó không thể lấp đầy được. Trường hợp dùng vật liệu bột, độ dẫn nhiệt giảm đáng kể so với khi dùng vật liệu khối đặc.

Quan niệm "độ xốp tối ưu" rất khác nhau, tùy thuộc mục đích sử dụng, vào điều kiện làm việc cụ thể của vật liệu. Để một vật liệu xốp cách nhiệt tốt, thường có một số nguyên tắc chung như sau:

- Vật liệu có nhiệt độ chảy cao hơn nhiều nhiệt độ sử dụng
- Độ xốp cao và phân bố lỗ xốp đồng đều
- Lỗ xốp có kích thước nhỏ và kín
- Lỗ xốp dạng cầu hoặc đa diện đều (giảm sức căng bề mặt, tăng độ bền cơ của vật liệu).

Vật liệu chịu lửa có độ xốp cao giảm trọng lượng cho kết cấu lò, dùng làm các chất cách nhiệt cho các lò công nghiệp chủ yếu là các loại gạch xốp sammot, trong đó kể cả các loại VLCL cao nhôm.

1- Sản phẩm sammot xốp cách nhiệt

Tương tự như các loại sammot đặc, VLCL sammot xốp dùng làm chất cách nhiệt được sản xuất từ bột sammot (hàm lượng Al_2O_3 28 ÷ 46%) và chất kết dính là đất sét chịu lửa. Bột sammot trong trường hợp này được nghiền mịn với độ mịn tùy thuộc yêu cầu chất lượng sản phẩm ("mac" gạch - mật độ trung bình tính theo g/cm^3) và phương pháp sản xuất. Công nghệ sản xuất thêm phần trộn chất độn tạo lỗ xốp làm giảm mật độ khối vật liệu.

Chất độn làm giảm mật độ có thể là:

- Các chất độn với cơ chế khi ở nhiệt độ cao sẽ cháy hoặc phân hủy để lại các lỗ xốp như: than, mùn cưa, $CaCO_3$, $Al(OH)_3$... Dùng những chất độn khó tạo các loại gạch có độ xốp cao (mật độ trung bình nhỏ hơn $1g/cm^3$).
- Dùng các chất tạo bọt là các chất hoạt tính bề mặt, trộn vào phối liệu sẽ phản ứng trên bề mặt lỏng - khí tạo màng và khi trở về trạng thái bền tạo khối phối liệu xốp. Các chất tạo bọt có sức căng bề mặt 27 ÷ $35.10^3 N/m$, thường là các sản phẩm công nghiệp. Ví dụ, sunfanol là hỗn hợp muối natri của axit sunfo-alkylbenzoic. Các sản phẩm có độ xốp cao, ít co khi sấy, độ bền nhiệt tương đối cao thường dùng các chất tạo bọt.

Thành phần phối liệu của sammot xốp có thể như sau (%):

Cho"mac" 0,8:

- Đất sét chịu lửa 15 ÷ 20
- Bột sammốt 85 ÷ 80
- Chất tạo bọt 1,5 ÷ 1,7 (so với 100 phần khối lượng phối liệu khô)
- Độ ẩm chung của phối liệu 35 ÷ 37%.

Cho "mac" 0,4:

- Đất sét chịu lửa 55 ÷ 60
- Bột sammốt 33 ÷ 30
- Perlit 10 ÷ 12
- Chất tạo bọt 2,3 ÷ 2,5 (so với 100 phần khối lượng phối liệu khô)
- Độ ẩm chung của phối liệu 57 ÷ 62.

Độ ẩm phối liệu rất cao là vấn đề kỹ thuật phải giải quyết khi sấy và tạo hình. Thời gian sấy kéo dài tùy thuộc "mac" gạch. Ví dụ, với gạch có "mac" 0,8 như trên thời gian sấy là 36*h*; với gạch 0,4, thời gian sấy 60 ÷ 72*h*. Nhiệt độ nung 1250 ÷ 1320°C, chu kỳ nung khoảng 32*h*. Có thể tham khảo tính chất vật lý kỹ thuật của sammot xốp cách nhiệt trong bảng 6.14.

Bảng 6.14 *Các tính chất vật lý kỹ thuật của một số loại sammot xốp*

Loại gạch ("mac")	Bền nén (kG/cm^2)	λ_{350} ($W/m.°C$)	Độ co phụ Δl_{1350}	Độ chịu lửa (°C)	Nhiệt độ bắt đầu biến mềm (°C)	Bền nhiệt* (số lần thử)
Siêu nhẹ SB-0,4	8 ÷ 12	0,149	–	1670 ÷ 1710	1100	–
SB-0,6	12 ÷ 15	0,22	0,5	1710	1210	4/850
SB-0,7	15	0,395	0,1	1690	1270	–
SB-0,8	2 ÷ 25	0,545	0,5	1680	1210	2 ÷ 3/850
SB-1,0	20 ÷ 30	0,418	0,1-0,5	1680	–	10 ÷ 13/1300

(*) Độ bền nhiệt: 4/850 là số lần thử (4) / nhiệt độ mẫu thử (850°C) thả vào nước.

6.10.2 Vật liệu chịu lửa dạng bông, sợi

Thuộc về nhóm vật liệu cách nhiệt có thể kể tới các loại bông, sợi thủy tinh (glass fiber) cách nhiệt ở nhiệt độ thấp (tới 300°C). Trong những năm gần đây, những loại bông gốm (*fiber ceramic*) với tính chất chịu lửa (thông thường tới 1200°C, loại đặc biệt tới 1800°C) và cách nhiệt rất ưu việt trở nên phổ biến. Mặc dù giá cả còn là vấn đề, nhưng đây sẽ là những vật liệu mang lại những lợi ích mới trong công nghệ, trước hết ở hiệu quả tiết kiệm năng lượng, kết cấu lò gọn nhẹ hơn, tốc độ thay đổi nhiệt độ có thể nhanh hơn làm giảm đáng kể chu kỳ nung. Để tạo khối định hình, người ta ép hoặc cuộn bông thành khối có hình dạng và kích thước cần thiết, dùng vật liệu chịu lửa (ceramic, kim loại) neo giữ để định hình.

Trên thị trường hiện đã có những loại bông chịu lửa như sau:

- Độ chịu lửa dưới 1000°C: bông bazalt, bông xỉ, bông dolomit.
- Độ chịu lửa tới 1150 ÷ 1400°C: bông gốm SiO_2 và Al_2O_3 với tỷ lệ Al_2O_3/SiO_2 tăng dần.
- Độ chịu lửa tới 1450°C: bông gốm Al_2O_3, SiO_2 và ZrO_2.
- Độ chịu lửa tới 1500°C: bông gốm Al_2O_3, SiO_2 và Cr_2O_3.
- Độ chịu nhiệt trên 1500°C: bông gốm Al_2O_3, SiO_2 với hàm lượng Al_2O_3 rất cao (tới 95%).

Những loại bông đặc biệt chịu nhiệt tới 1800°C.

Trong thực tế, người ta thường dùng ở nhiệt độ thấp hơn độ chịu nhiệt, do bông có tính chất của vật liệu xốp, bị co lại do kết khối trong quá trình sử dụng.

Bảng 6.15 *Một số loại bông chịu lửa và tính chất của chúng*

Thành phần hóa (%)	Kaowool (USA)	Fajber (USA)	Triton Kaowool (Anh)	Sợi nhôm-Al_2O_3 (Nga)	Refrazil (Anh)	Seffin (Anh)
Al_2O_3	45,5	51,2	45	45 ÷ 55	95	–
SiO_2	50,5	47,4	52	55 ÷ 45	5	–
ZrO_2	–	3,4	–	–	–	92
J_2O	–	–	–	–	–	8
TiO_2	2,1	–	1,7	–	–	–
T biến dạng (°C)	1750	750	1750	1750	2000	2500
T_{sd} sử dụng (°C)	1260	1260	1260	1260	1400	1600

So với các vật liệu cứng dạng gạch, vật liệu dạng bông có những ưu điểm:

- Rất nhẹ (100 ÷ 200kg/m^3), giảm một cách đáng kể khối lượng công trình.
- Nhiệt dung riêng nhỏ, lượng nhiệt tích lũy giảm.
- Hệ số dẫn nhiệt thấp (0,22 ÷ 0,25$kcal/m.h.^oC$).
- Môđun đàn hồi E thấp nên rất bền nhiệt.

Đây là vật liệu rất thích hợp với những lò nung gốm. Với các loại lò nấu chảy, chỉ có thể dùng tính năng cách nhiệt.

6.10.3 Cấu trúc pha của sợi bông cách nhiệt

Về mặt cấu trúc, bông sợi chịu nhiệt có thể ở dạng đơn tinh thể, đa tinh thể hoặc cấu trúc thủy tinh. Nhiệt độ sử dụng (T_{sd}) các loại vật liệu này phụ thuộc nhiều vào cấu trúc của nó. Sơ bộ có thể tóm tắt định hướng như sau:

- Sợi tự nhiên như các loại amiăng: $T_{sd} < 650°C$
- Sợi thủy tinh: T_{sd} 400 ÷ 500°C
- Sợi gốm: $T_{sd} > 1000°C$

Nguyên lý công nghệ sản xuất sợi bông chịu nhiệt có cấu trúc thủy tinh có thể tham khảo trong giáo trình thủy tinh, các sợi có cấu trúc tinh thể được chế tạo theo những công nghệ tương đối đặc biệt, có thể tóm tắt như sau:

Thổi khí: tương tự như trong kỹ thuật sản xuất bông sợi thủy tinh, phối liệu được đun nóng chảy. Dùng khí nén phun mạnh vào dòng hỗn hợp nóng chảy ở vùng nhiệt độ gia công để tạo sợi bông. Cần chú ý khi làm nguội nhanh, bông sợi dễ chuyển thành pha thủy tinh. Các loại bông gốm bazalt, bông gốm xỉ, gốm cao nhôm Al_2O_3-SiO_2 thường sản xuất theo phương pháp này.

Bay hơi: phối liệu được làm bay hơi tạo huyền phù keo bám dọc theo các chất độn dạng xích và khô dần tạo sợi (đường kính $d < 0{,}3mm$; dài $0{,}5 \div 5cm$; kích thước không đều). Các vật liệu gốm đặc biệt (grafit, carbid...) có thể được sản xuất theo phương pháp này, có nhiệt độ chịu lửa rất cao.

Đùn sợi: hỗn hợp phối liệu được làm dẻo nhờ các chất hữu cơ, tạo hình bằng cách đùn ép qua khuôn platin, sau đó được đem nung kết khối. Sợi nhận được tương đối bền, đường kính khoảng $0{,}1 \div 0{,}2mm$. Nhiệt độ nung cần tương đối chính xác để không tạo những tinh thể lạ.

Kéo sợi: tương tự như kỹ thuật tạo thủy tinh sợi hữu cơ. Sợi được kéo từ khối chất lỏng nóng chảy hữu cơ có các chất độn là các oxit chịu lửa, bột oxit sẽ là cấu tử còn lại duy nhất sau khi gia nhiệt (chất hữu cơ cháy bốc hơi). Các loại sợi chịu nhiệt γ-Al_2O_3 và ZrO_2 chế tạo theo công nghệ này. Các sợi được nung ở nhiệt độ 1500°C có đường kính khoảng $25\mu m$.

Chương **7**

CÁC VẬT LIỆU TỔ HỢP SILICAT (COMPOZIT)

7.1 KHÁI NIỆM VỀ VẬT LIỆU TỔ HỢP (COMPOZIT)

Compozit là vật liệu dị thể, hợp thành từ hai hay nhiều vật liệu thành phần, thường là các vật liệu với những tính chất rất khác nhau, có tác dụng tận dụng một cách tốt nhất các tính chất ưu việt của mỗi vật liệu thành phần, đáp ứng được những yêu cầu thực tế, mà nếu sử dụng mỗi vật liệu đơn lẻ không thể đáp ứng được.

Trong các pha thành phần, có một pha liên tục đóng vai trò chất kết dính chính (thường là các polyme, ceramic hoặc kim loại); các pha còn lại đóng vai trò như pha phân tán, hoặc chất độn (dạng cầu hoặc dạng sợi).

Nếu pha phân tán có dạng cầu phân bố đều trong chất kết dính, tính chất của vật liệu theo mọi hướng là như nhau, ta có *compozit đẳng hướng*. Nếu pha phân tán có dạng không đối xứng, hoặc dạng sợi định hướng xác định, vật liệu có tính chất khác nhau theo những phương khác nhau, ta có *compozit dị hướng*.

Compozit với pha phân tán dạng hạt thường có chất liên kết là polyme, ceramic hoặc kim loại. Pha phân tán thường coi là có dạng cầu, như các bột oxit như Al_2O_3, SiO_2, đá vôi nghiền mịn, hạt thủy tinh... Với hệ kim loại, pha phân tán có thể là bột rất cứng như SiC. Đó là các compozit đồng hướng. Nếu pha phân tán có cấu trúc tấm, vảy, sợi oxit nhôm, sợi thủy tinh... sự định hướng của pha phân tán sẽ tạo các compozit dị hướng.

Với vật liệu ceramic, ngoài khả năng sản xuất, giá cả... chuẩn số kỹ thuật đáng quan tâm nhất là môđun đàn hồi E, và hệ quả tất yếu là độ bền uốn. Các vật liệu ceramic nói chung rất dòn, môđun đàn hồi E rất cao, hầu như không có biến dạng dẻo.

Chương **7**

CÁC VẬT LIỆU TỔ HỢP SILICAT (COMPOZIT)

7.1 KHÁI NIỆM VỀ VẬT LIỆU TỔ HỢP (COMPOZIT)

Compozit là vật liệu dị thể, hợp thành từ hai hay nhiều vật liệu thành phần, thường là các vật liệu với những tính chất rất khác nhau, có tác dụng tận dụng một cách tốt nhất các tính chất ưu việt của mỗi vật liệu thành phần, đáp ứng được những yêu cầu thực tế, mà nếu sử dụng mỗi vật liệu đơn lẻ không thể đáp ứng được.

Trong các pha thành phần, có một pha liên tục đóng vai trò chất kết dính chính (thường là các polyme, ceramic hoặc kim loại); các pha còn lại đóng vai trò như pha phân tán, hoặc chất độn (dạng cầu hoặc dạng sợi).

Nếu pha phân tán có dạng cầu phân bố đều trong chất kết dính, tính chất của vật liệu theo mọi hướng là như nhau, ta có *compozit đẳng hướng*. Nếu pha phân tán có dạng không đối xứng, hoặc dạng sợi định hướng xác định, vật liệu có tính chất khác nhau theo những phương khác nhau, ta có *compozit dị hướng*.

Compozit với pha phân tán dạng hạt thường có chất liên kết là polyme, ceramic hoặc kim loại. Pha phân tán thường coi là có dạng cầu, như các bột oxit như Al_2O_3, SiO_2, đá vôi nghiền mịn, hạt thủy tinh... Với hệ kim loại, pha phân tán có thể là bột rất cứng như SiC. Đó là các compozit đồng hướng. Nếu pha phân tán có cấu trúc tấm, vảy, sợi oxit nhôm, sợi thủy tinh... sự định hướng của pha phân tán sẽ tạo các compozit dị hướng.

Với vật liệu ceramic, ngoài khả năng sản xuất, giá cả... chuẩn số kỹ thuật đáng quan tâm nhất là môđun đàn hồi E, và hệ quả tất yếu là độ bền uốn. Các vật liệu ceramic nói chung rất dòn, môđun đàn hồi E rất cao, hầu như không có biến dạng dẻo.

Trong vật liệu tổ hợp (compozit), tức là khi có pha liên tục thứ hai, môđun đàn hồi chung có thể sơ bộ ước lượng:

$$E = E_1V_1 + E_2V_2$$

trong đó: V_1 *và* V_2 - là phần thể tích tương đối của hai pha.

Tính toán các thông số kỹ thuật khác (như độ bền cơ) của compozit phức tạp hơn nhiều, ít nhất phải tính tới hướng phân bố của các thành phần trong vật liệu.

7.2 MỘT SỐ LOẠI COMPOZIT THÔNG THƯỜNG

7.2.1 Compozit sợi

Compozit quen thuộc nhất là beton (nếu không có cốt thép ta có compozit coi như đồng hướng, còn nếu có cốt thép ta có compozit dị hướng). Những compozit mới trên cơ sở chất kết dính xi măng có thể dùng pha phân tán dạng sợi như sợi thủy tinh, sợi grafit, sợi amiăng, thậm chí sợi chất hữu cơ như xơ dừa, rơm rạ... Sợi trong các compozit loại này có tác dụng ngăn cản sự phát triển các vết nứt tế vi, tăng độ bền uốn, kéo dài tuổi thọ của vật liệu.

Compozit có thể có cấu trúc nhiều loại sợi khác nhau gọi là các hybrid. Các compozit cấu trúc sợi dài đóng vai trò quan trọng trong việc sản xuất các vật liệu cho công nghệ hàng không, ôtô, môtô, tàu điện ngầm...

Sợi ceramic ngày càng được chú ý do khả năng cải thiện tính giòn của vật liệu ceramic và công nghệ chế tạo sợi ngày càng hoàn thiện. Thường sợi ceramic có cấu trúc sợi ngắn và còn rất đắt (các sợi carbid silic, nhôm và bor, oxit nhôm... dài $10^{-3}m$ với bán kính khoảng $0,1 \div 10\mu m$).

Sợi sắp xếp theo một hướng chỉ dùng cho các sản phẩm lực tác dụng theo hướng đã xác định với hướng sợi. Ngoài ra, các sản phẩm khác thường dùng sợi bện thành dây hoặc có cấu trúc như vải dệt. Với các vật liệu chịu tải trọng nhỏ, ta dùng sợi ngắn ($\sim 50mm$) như sợi amiăng, sợi thủy tinh... có chiều dài chuẩn khoảng $0,3mm$; trên 80% sợi có kích thước nhỏ hơn kích thước chuẩn nên rất dễ gia công. Trong các dạng sợi ceramic, amiăng là loại sợi tự nhiên có những tính năng vượt trội. Rất tiếc, vì lý do ảnh hưởng tới sức khỏe con người (bị coi là nguyên nhân gây ung thư phổi) nên loại sợi này không được dùng phổ biến nữa.

Bảng 7.1 *Môđun đàn hồi E và độ bền uốn của một số loại sợi công nghiệp*

Loại sợi	Môđun đàn hồi E (*Gpa*)	Bền uốn σ_{Pt} (*Gpa*)	Khối lượng ρ ($kg.m^{-3}10^{-3}$)	E/ρ	σ_{Pt}/ρ
Thủy tinh E	70	3 ÷ 4	2,5	7	2
Thủy tinh S	80	4,5	2,5	6	1
Cacbon 1	385	2,0	1,9	1	2
Cacbon 2	260	2,5	1,9	4	4
Cacbon 3	200	2,5	1,8	5	3
Bor	450	2,4	2,4	2	5
Thép	210	2,5	7,8	8	7
Berylium	315	1,3	1,8	3	6
Wolfram	351	2,5	19	9	8
Kevlar	120	2,75	1,5	6	2

Thủy tinh E: hệ eutecti với thành phần 62% SiO_2; 14,7% Al_2O_3; 23,3% CaO.

Thủy tinh B: hệ eutecti với thành phần 65% SiO_2; 25% Al_2O_3; 10% MgO.

Cần đảm bảo sự kết dính giữa chất kết dính và pha phân tán. Chỉ khi hai pha trong vật liệu kết dính tốt mới đảm bảo phát huy những ưu điểm của compozit. Đây cũng là lý do giải thích tại sao, khi nghiên cứu vật liệu compozit phải lưu ý ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ tới tính chất của vật liệu (hai yếu tố này ảnh hưởng trước hết tới sự kết dính của các pha riêng biệt trong vật liệu).

Để thay thế sợi amiăng vì lý do ảnh hưởng tới sức khỏe, người ta dùng compozit từ xi măng Poóclăng và sợi thủy tinh *E*. Ngoài sợi thủy tinh, sợi wolastonite ($CaO.SiO_2$) tự nhiên, cả sợi thực vật (sợi dứa, xơ dừa, rơm rạ...) cũng được quan tâm phát triển.

Do sự ăn mòn của các hydroxit canxi trên bề mặt sợi thủy tinh, xi măng và thủy tinh không đảm bảo liên kết bền vững trong quá trình sử dụng. Mặc dù trên thị trường đã xuất hiện nhiều loại sợi thủy tinh bền kiềm dùng cho compozit xi măng Poóclăng - sợi thủy tinh, nhưng khả năng bền hóa của sợi thủy tinh trong compozit loại này vẫn là vấn đề được quan tâm.

Trong lĩnh vực VLCL, các compozit phát triển rất mạnh cùng với sự phát triển các VLCL dạng sợi mới, đặc biệt sợi cacbon và các loại sợi từ Al_2O_3. Ví dụ, VLCL đàn hồi và rất bền nhiệt tạo thành từ bột grafit và sợi cacbon bán kính $5 \div 15\mu m$ (patent 3726738, USA, 1973): sợi cacbon được bện thành chùm sợi đường kính $5 \div 10mm$ và đưa vào trộn lẫn với bột grafit trong các thiết bị tầng sôi không nung nóng để grafit bám dần lên bề mặt sợi cacbon. Hỗn hợp nhận được đem ép ở áp suất $20 \div 500kG/cm^2$ tùy thuộc vào mật độ vật liệu cần thiết.

Bông sợi nhôm được sản xuất bằng cách nấu chảy Al_2O_3 kỹ thuật cùng cát (SiO_2 dạng quắc). Dòng khối nóng chảy được phun khí với áp suất khoảng $6 \div 8kG/cm^2$ tạo bông với khối lượng $80kg/m^3$; sợi dài hơn $0,25mm$ không quá 1%; hệ số dẫn nhiệt $\lambda = 0,058W/m°C$. Bông nhôm có thể dùng riêng biệt hoặc trộn với đất sét chịu lửa tạo nên các compozit có độ bền nhiệt rất cao, dùng làm các vòi phun dầu, khí; các kết cấu đặc biệt trong các lò công nghiệp.

Các compozit đơn giản từ sợi thủy tinh, sợi bazalt và đất sét chịu lửa dùng như các chất cách nhiệt ở nhiệt độ tương đối thấp ($500 \div 600°C$) cũng thường được sử dụng trong kỹ thuật.

7.2.2 Các loại compozit ceramic - nền kim loại

Để tạo compozit có nhiệt độ làm việc cao hơn nhiệt độ chảy của mỗi vật liệu thành phần, người ta làm vật liệu xốp (W, ZrO_2...) rồi đúc kim loại nóng chảy (Cu) lấp đầy lỗ xốp. Ở nhiệt độ cao, năng lượng nhiệt phải làm chảy hết khối kim loại rồi mới tác động tới khung xốp, trong thời gian đó đủ để nhiên liệu cháy hết. Đây là nguyên lý chế tạo bộ phận ống đẩy tên lửa.

Để tăng cường tính chất chịu mài mòn cho các chi tiết máy bằng kim loại, người ta dùng các compozit ceramic và nền kim loại. Các ceramic thường dùng là các oxit tinh khiết, các carbid, nitrid hoặc silicat. Đây là loại vật liệu có tên Cermet (Ceramic-metal).

Về công nghệ, dùng các kỹ thuật sau:

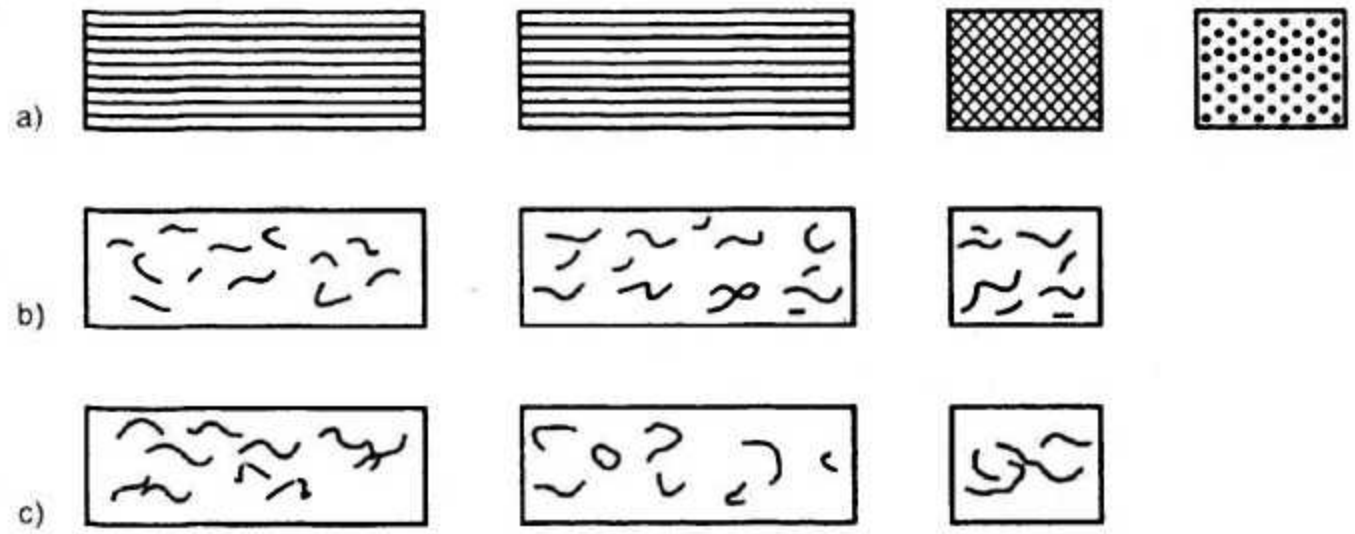
1- Luyện kim bột (trộn bột ceramic lẫn bột kim loại rồi mung kết khối)

2- Trộn bột ceramic vào kim loại nóng chảy (rất khó đạt sự đồng đều) rồi tạo hình bằng phương pháp đúc.

Các kim loại nền có thể: Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ti, Cr, Mo, W hoặc Ni có thể trộn compozit với bột ceramic như ThO_2, BeO, MgO, H_fO_2, ZrO_2, VO_2, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, Cr_2O_3 và CaO.

7.3 TÍNH TOÁN ĐỘ BỀN CƠ VẬT LIỆU COMPOZIT

Tính đàn hồi của hệ dị hướng được đặc trưng bởi môđun đàn hồi E và G (có thể hệ số Poátson γ) có tính tới sự sắp xếp của các phần tử trong cấu trúc. Các dạng sắp xếp thông thường nhất có thể hình dung như sau:



Hình 7.1 *Sự sắp xếp sợi trong các compozit*

a) Compozit sợi dài dị hướng

b) Compozit sợi dài sắp xếp hỗn độn (đồng hướng giả)

c) Compozit sợi ngắn sắp xếp hỗn độn

Khi biết giá trị E hoặc G của mỗi thành phần hợp thành trong compozit, có thể tính được giá trị tương ứng của compơzit đó. Đây là ưu điểm của vật liệu loại này. Những tính toán về các compozit sợi dài tỏ ra phù hợp thực tế hơn so với các tính toán về compozit sợi ngắn.

Với compozit sợi dài, nếu ta giả thiết:

- Các sợi dài là đồng nhất
- Hướng song song trùng với hướng lực tác dụng
- Sự biến dạng của vật liệu không ảnh hưởng tới cách sắp xếp sợi.
- Lực tác dụng σ phân bố trên cả hai cấu tử phụ thuộc vào phần thể tích của chúng, ta có:

$$\sigma = \sigma_m V_m + \sigma_s V_s$$

Theo hướng phân bố sợi, ta có:

$$E_{11} = E_m V_m + E_s V_s$$

Tính môđun đàn hồi theo các hướng E_{22}, G_{12} và G_{21} phức tạp hơn. Do ảnh hưởng của phần thể tích sợi chiếm chỗ và cách sắp xếp sợi phức tạp nên phương trình tính toán có mặt các hệ số thực nghiệm A, B và Ψ. Ví dụ:

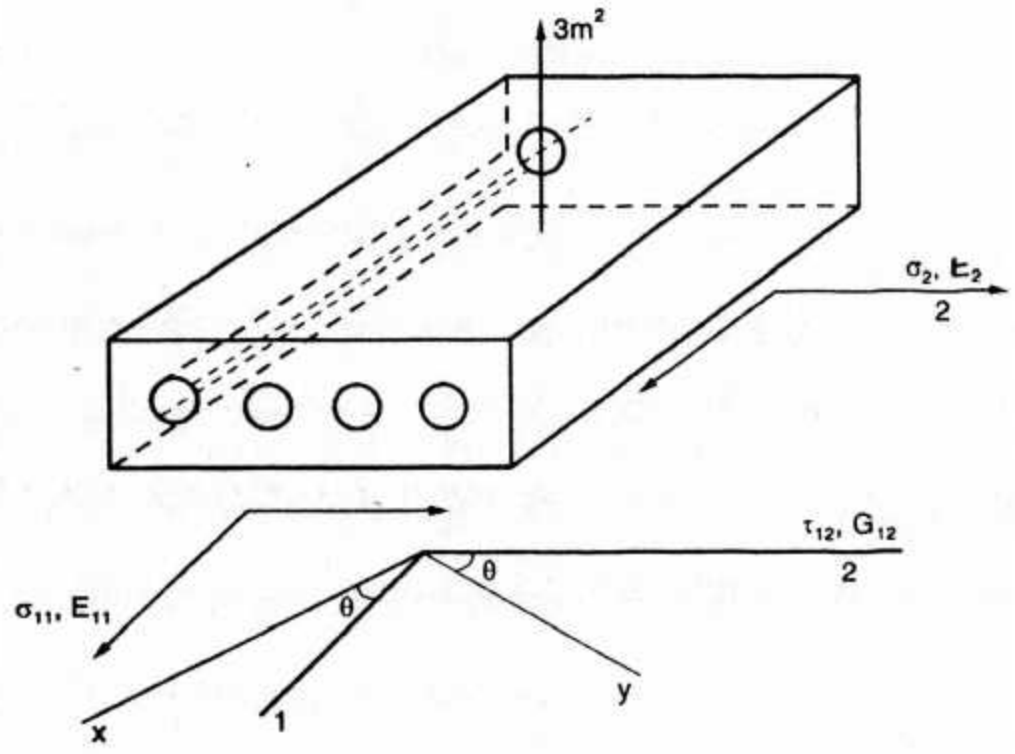
$$E_{22} = E_m \frac{1 + A.B.\Psi_s}{1 - B.\Psi_s}$$

Với giá trị: $A = 0{,}5$; $B = \dfrac{E_s/E_m - 1}{E_s/E_m + A}$; $\Psi \cong 1 + \dfrac{1 - V_s}{V_{s\,max}}$

V_{smax} phụ thuộc tương tác sắp xếp trong một đơn vị phẳng:

- Cách sắp xếp lập phương V_{smax} là 0,785
- Sắp xếp hỗn độn V_{smax} là 0,85
- Sắp xếp lục giác có V_{smax} là 0,92.

Trong các phương trình trên, khi thay E bởi G ta có các phương trình tính toán G tương ứng. Nói khác đi, E và G có giá trị số như nhau, do các hằng số là tương đương (G - môđun đàn hồi khi cắt).



Hình 7.2 *Đặc tính phân bố môđun đàn hồi E*

Giá trị E và G khi lực tác dụng nghiêng góc θ so với hướng sắp xếp của E_{11} và G_{11}:

$$\frac{1}{E_\theta} = \frac{\cos^4\theta}{E_{11}} + \frac{\sin\theta}{E_{22}} + \left(\frac{1}{G_{12}} - \frac{2\upsilon_{12}}{E_{11}}\right)\sin^2\theta.\cos^2\theta$$

$$\frac{1}{G_0} = \frac{1}{G_{12}} + 4\left(\frac{1+\upsilon_{12}}{E_{11}} - \frac{1+\upsilon_{12}}{E_{22}}\frac{1}{G_{12}}\right)\sin^2\theta$$

E_0 giảm khi θ tăng, G_0 đạt giá trị max khi $\theta = 45°$.

(Các ký hiệu chỉ hướng 1,2,3 tương đương với trục x, y, z).

Độ cứng của các compozit được coi là tương đương theo các hướng khác nhau.

7.4 MÔĐUN ĐÀN HỒI CỦA COMPOZIT SỢI NGẮN

Giả thiết sợi đồng nhất, ta có công thức tính thực nghiệm sau:

$$\frac{M}{M_m} = \frac{1 + A.B.V_s}{1 - BV_s}; \qquad B = \frac{\frac{M_\upsilon}{M} - 1}{\frac{M_\upsilon}{M} + A}$$

trong đó: M - ký hiệu chung cho các đại lượng E_{11}, E_{22} , G_{12} , G_{21}

M_υ - ký hiệu chung cho E_s và G_s

M_m - ký hiệu chung cho E_m và G_m

A - hằng số biến đổi theo tỷ lệ l/d và góc tác dụng:

l - chiều dài sợi,

d - đường kính sợi

$A_{E11} = 2(l/d)$; $A_{G12} = 2$; $A_{E22} = 1$; $A_{G23} = 1/(3 \div 4\nu_m)$; $\nu_m \approx 0{,}3$

7.5 ĐỘ BỀN VÀ SỰ PHÁ HỦY COMPOZIT SỢI

Tính toán độ bền compozit theo độ bền các phần hợp thành khá phức tạp, do bản chất các compozit không phải là vật liệu đồng nhất, hơn nữa tồn tại sai sót trong công nghệ và những khuyết tật khi vật thể có độ lớn biến dạng nhất định. Các sai sót trên giới hạn phân chia pha làm giảm độ bền mạnh nhất, những sai sót dạng này phát sinh do độ liên kết không tốt và hệ số dãn nở nhiệt khác nhau.

Khó gia công nhất là sợi cacbon do không đồng nhất. Sợi cacbon có môđun đàn hồi E cao theo hướng dọc theo trục với hệ số dãn nở nhiệt α_{11} thấp do ứng suất nội khi gia công cao, đồng thời sợi cacbon lại có hệ số dãn nở nhiệt thấp nhất. Sợi cacbon được dùng tốt nhất cho các sản phẩm làm việc trong khoảng nhiệt độ $200 \div 300°C$.

Với các compozit sợi dài xếp theo một hướng, vật liệu bị phá hủy theo những cơ chế khác nhau tùy thuộc vào hướng tác dụng của lực (H.7.3).

a- Tải trọng $\sigma_{Pt\,||}$ song song với hướng sợi. Độ bền phụ thuộc vào độ bền của sợi:

$$\sigma_{Pt\,||} = \sigma_{Ptm} V_m + \sigma_{Pts} V_s$$

trong đó: V_m và V_s là phần thể tích chất liên kết và sợi.

b- Lực tác dụng nghiêng góc θ từ $5 \div 45°$. Độ bền uốn của compozit chủ yếu do sự kết dính chất liên kết - vật liệu sợi quyết định.

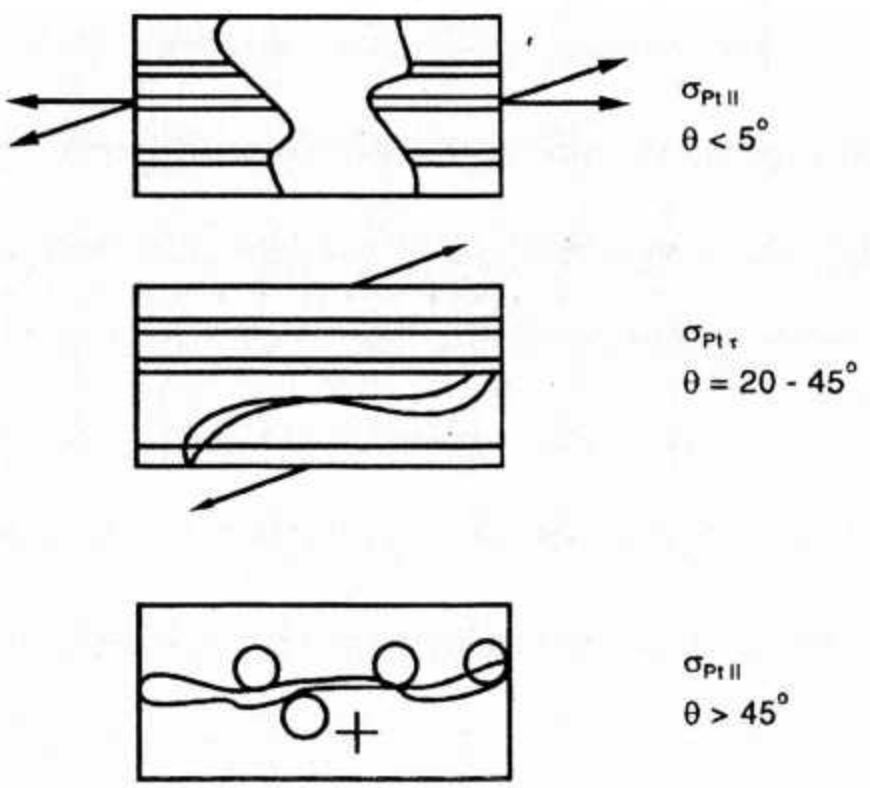
c- $\sigma_{Pt\,\perp} \approx 1/2.\sigma_{Ptm}$

(σ_{Ptm} là độ bền uốn của chất liên kết).

Ảnh hưởng của góc định hướng sợi và chất liên kết tới độ bền uốn của compozit:

$$\frac{1}{\sigma^2_{Pt}\,\theta} = \frac{\cos^4\theta}{\sigma^2_{Pt\,||}} + \left(\frac{1}{\gamma^2_m} + \frac{1}{\sigma^2_{Pt}}\right)\cos^2\theta.\sin^2\theta\,\frac{\sin^4\theta}{\sigma^2_{Pt\,\perp}}$$

Dự đoán độ bền của compozit với sợi ngắn sắp xếp hỗn độn phức tạp do ở mỗi đầu sợi là nơi ứng suất tập trung, nơi tập trung ứng suất trượt lớn nhất. Vì vậy, làm tăng độ bền cơ của compozit bằng sợi ngắn phức tạp hơn so với compozit sợi dài.



Hình 7.3 *Các dạng phá hủy compozit với một lớp trực giao khi tải trọng tĩnh theo những hướng sợi khác nhau*

Chương 8

VẬT LIỆU GỐM SỨ DÙNG TRONG Y HỌC

Một số vật liệu gốm sứ đặc biệt đã được dùng khá phổ biến trong y học. Chúng ta đã biết những ứng dụng của các vật liệu làm dụng cụ y khoa như các ống dẫn, bình đựng huyết thanh, dụng cụ truyền máu, dao mổ...

Hiện nay, việc nghiên cứu và ứng dụng vật liệu gốm sứ thích hợp dùng thay thế xương, răng người (thuật ngữ y khoa gọi là vật cấy ghép - implant) hoặc trang trí, tạo vẻ đẹp cho con người (răng sứ) đã trở nên phổ biến. Trên thị trường đã xuất hiện những sản phẩm loại này với những tên như: Arvital, Biolox, Frialyt, Osprovit, Ivoclar... Những chiếc răng gốm, sứ với giá rất khác nhau cũng đã phổ biến ngay tại thị trường Việt Nam.

8.1 NHỮNG YÊU CẦU CƠ BẢN VỚI VẬT LIỆU CẤY GHÉP

Để có thể cấy ghép với chất lượng tốt, vật liệu cần thỏa mãn một số yêu cầu cơ lý cũng như sinh học. Những yêu cầu đó như sau:

8.1.1 Về mặt cơ lý

- Độ bền cơ đủ lớn
- Môđun đàn hồi của vật liệu xấp xỉ môđun đàn hồi bộ phận được thay thế.
- Tính chất vật liệu không biến đổi trong quá trình sử dụng.
- Bền trong môi trường ăn mòn sinh hóa.
- Kết cấu đơn giản cho quá trình thay vào và lấy ra.
- Không tích điện và không tích nhiệt.

8.1.2 Về mặt sinh học

- Không bị phản ứng thải loại bởi cơ thể.

Khi có vật lạ, cơ thể sinh phản ứng chống lại, kết quả làm viêm nhiễm, sưng tấy ở bộ phận có vật lạ lọt vào. Theo quan hệ với các tế bào sống của cơ thể, có thể phân vật cấy ghép thành ba nhóm như sau:

1- Vật liệu cơ thể phải chấp nhận: các kim loại, chất dẻo.

2- Vật liệu trơ sinh học: các vật liệu ceramic như α-Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, thủy tinh cacbon thuộc về loại này. Các vật liệu này trơ, không có phản ứng hóa học với các tế bào sống, có thể trực tiếp tiếp xúc với mô, xương. Các vật liệu trơ với độ xốp nhất định cũng có tác dụng tạo không gian phát triển cho các tế bào sống phát triển, nhưng chỉ mang tính chất cơ học.

3- Vật liệu hoạt tính sinh học: có phản ứng với tế bào sống của cơ thể và kích thích sự tạo thành các tế bào xương mới ở vùng tiếp xúc. Nhờ vậy, chúng không bị phản ứng thải loại của cơ thể. Các vật liệu trên cơ sở calcium-fosfat, hydroxyl apatit, gốm thủy tinh trên cơ sở apatit-wolastonhit là các chất hoạt tính sinh học.

8.2 CÁC LOẠI VẬT CẤY GHÉP TRONG CƠ THỂ

Theo thành phần hóa, có thể chia các vật cấy ghép thành hai nhóm: kim loại và phi kim.

8.2.1 Các vật liệu cấy ghép kim loại

- Platin (Pt), vàng (Au), bạc (Ag), tốt nhất là hợp kim Pt-Au (5 ÷ 10% Au) có độ dẫn nhiệt và điện rất tốt, đủ độ bền cơ, tiệt trùng tốt.
- Các loại thép không rỉ như hợp kim Cr-Ni-Mo, Co-Cr-Mo hoặc Co-Cr-Ni-W có những tính năng tương tự, tương đối rẻ, nhưng kém bền hóa.
- Titan (Ti) có độ bền hóa rất cao, nhưng khó gia công.
- Hợp kim Ti-Al hoặc Ti-Va có những tính năng ưu việt hơn các loại thép không rỉ.

Cho tới nay không tồn tại vật liệu kim loại hoặc hợp kim nào hoàn toàn trơ về mặt hóa học trong cơ thể con người, vấn đề ăn mòn kim loại là không thể giải quyết. Hệ số dãn nở nhiệt không thể tương thích cũng như giá cả cao cũng là những yếu điểm khi so với vật liệu phi kim.

6.2.2 Vật liệu cấy ghép phi kim

1- Chất dẻo

Chất dẻo là các chất polyme hoặc cao phân tử; trong y học thường dùng các chất dẻo như: polyetylen (PE), teflon (PTFE), polyester (PET), polymethyl-metakrylat (PMMA)...

Các chất dẻo luôn chứa các phụ gia làm bền, phụ gia hóa dẻo... những chất này không bền trong môi trường sinh hóa, hạn chế khả năng ứng dụng của chúng.

2- Thủy tinh cacbon

Sepcarb, biocarb và cerasept là những vật liệu cấy ghép làm từ thủy tinh cacbon. Cấu trúc bề mặt rất bền là ưu thế lớn nhất của vật liệu loại này.

3- Gốm thủy tinh với cấu trúc apatit

Gốm thủy tinh với cấu trúc apatit là các vật liệu sinh học hoạt tính. Các tế bào xương có thể phát triển trên bề mặt vật cấy ghép. Nhiều thí nghiệm ghi nhận liên kết được tạo thành giữa hydroxyl apatit $Ca_5(PO_4)_3OH$ của tế bào xương và cấu trúc apatit của vật liệu ceramic. Hiện nay, gốm thủy tinh với cấu trúc apatit đang là vật liệu cấy ghép đáng chú ý nhất, có thể tạo nên những tiến bộ mới trong lĩnh vực vật liệu cấy ghép. Khó khăn lớn nhất trong việc sử dụng HA là rất khó tạo hình. Bột HA rất khó nung kết khối, khi nung dễ bị phân hủy biến đổi thành phần. Vật liệu có thể dùng độc lập hoặc phủ lên bề mặt vật liệu trơ như kim loại hoặc corund (α-Al_2O_3), hoặc trộn với polyme tạo compozit.

4- Vật liệu trên cơ sở fosfat canxi

Các vật liệu ceramic trên cơ sở tricalcium-fosfat, tetracalcium-fosfat và hydroxyl apatit khác nhau về thành phần hóa và cấu trúc vật lý. Trong đó ceramic hydroxyl apatit $Ca_5(PO_4)_3OH$ có cấu trúc giống với xương người, mật độ tinh thể cao nên rất bền, không bị hòa tan. Các chất trên cơ sở CaO-P_2O_5 có cấu trúc tương tự xương nên không bị phản ứng thải loại, có khả năng tạo liên kết với các tế bào xương, chúng là các chất hoạt tính sinh học.

Bảng 8.1 *Các vật liệu trên cơ sở calciumfosfat*

Tên	Công thức và tên khoáng	Hệ tinh thể	Tỷ lệ nguyên tử Ca/P
Calciumfosfat	$[Ca(PO_3)]_2$	Một phương	0,5
Dicalciumfosfat	β-$Ca_2P_2O_7$ α-$Ca_2P_2O_7$	Bốn phương Thoi	1,0 1,5
Tricalciumfosfat	β-$Ca_3(PO_4)_2$ β-Witlokit α-$Ca_3(PO_4)_2$ α-Witlokit	Thoi Một phương	1,5
Tetracalciumfosfat - monoxid	$Ca_4(PO_4)_2O$ Hilgenstokit	Một phương	2,0
Pentacalcium - hydroxylfosfát	$Ca_5(PO_4)_3OH$ Hydroxyl apatit	Sáu phương	1,67

5- Corund *(α-Al_2O_3)*

Vật liệu ceramic làm vật cấy ghép rất phổ biến là corund (α-Al_2O_3). Vật liệu cấy ghép là Al_2O_3 tinh khiết kết khối, có độ bền hóa rất cao, độ bền cơ đảm bảo, không tích điện. Khuyết điểm của vật liệu loại này là quá cứng, khó tạo hình và độ bền uốn không cao.

Các vật liệu cấy ghép có thể sản xuất từ corund đa tinh thể hoặc đơn tinh thể. Đơn tinh thể có ưu thế hơn hẳn các chất đa tinh thể, tuy nhiên rất khó sản xuất corund đơn tinh thể.

Corund là vật liệu cấy ghép trơ về mặt sinh học, tuy nhiên với các vật liệu xốp, người ta ghi nhận sự phát triển của các tế bào vào sâu trong không gian lỗ xốp, tạo liên kết (cơ học) tương đối bền. Liên kết loại này cải thiện tính chất cơ học của vật liệu. Al_2O_3 dùng làm nguyên liệu sản xuất vật cấy ghép phải rất tinh khiết, đặc biệt không chứa các oxit kiềm do làm giảm các tính chất quý của vật liệu. Các tính chất của Al_2O_3 tinh khiết kết khối rất nhạy với sự có mặt của các oxit kiềm. Nhiệt độ nung kết khối Al_2O_3 trong khoảng 1400 ÷ 1700°C, thường dùng MgO (0,1 ÷ 0,2%) làm chất phụ gia hạn chế kích thước hạt vật liệu, nhờ vậy tăng độ bền cơ, trước hết là bền uốn.

Để tạo hoạt tính sinh học, có thể dùng kỹ thuật plazma đưa lớp chất hoạt tính sinh học như hydroxyl apatit lên bề mặt vật liệu corund.

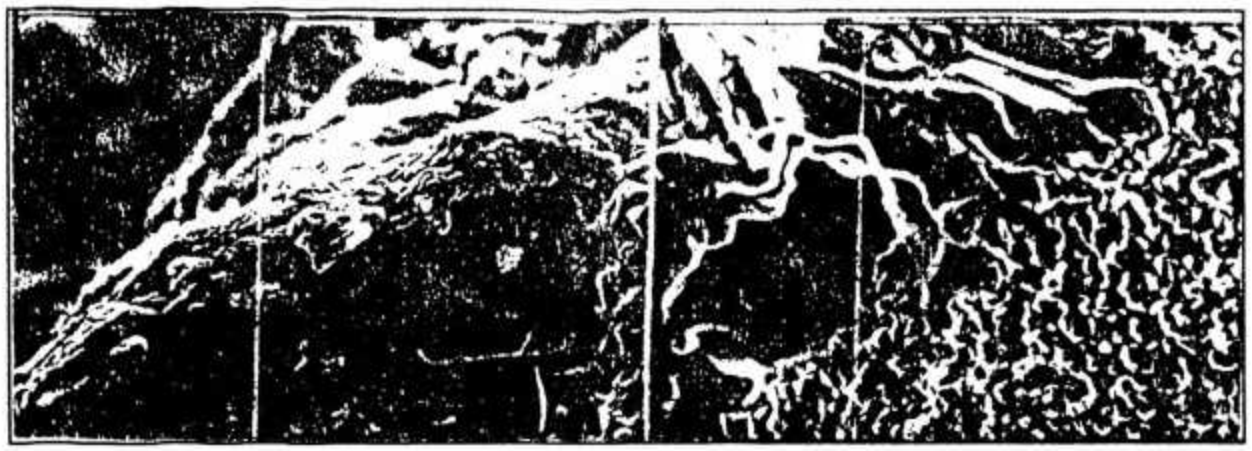
8.2.3 Kỹ thuật phủ hydroxyl apatit lên bề mặt α-Al_2O_3

Do α-Al_2O_3 kết khối ở nhiệt độ rất cao, người ta dùng kỹ thuật phun trong trường plazma phủ lớp hoạt tính sinh học lên bề mặt.

Plazma là trạng thái ion hóa cao của vật chất. Trạng thái plazma tồn tại các ion, phân tử, nguyên tử, electron và foton, trong $1cm^3$ plazma có từ $10^9 \div 10^{10}$ các hạt tích điện. Nguyên lý phun trong trường plazma được trình bày trên hình 2.6.

Ống phun lửa tạo nhiệt độ rất cao làm môi trường bị ion hóa (môi trường plazma). Bột hydoroxyl apatit dưới tác dụng của nhiệt độ cao sẽ bị nóng chảy, khi đập vào bề mặt thanh α-Al_2O_3 kết khối. Trong thời gian rất ngắn ($10^{-6} \div 10^{-10}s$), khối nóng chảy sẽ

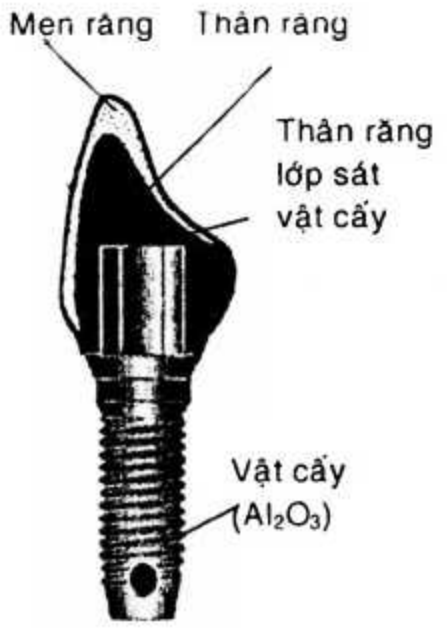
nhanh chóng bị làm nguội và đóng rắn lại, tạo lớp phủ hoạt tính sinh học trên bề mặt thanh α-Al_2O_3.



Hình 8.1 *Vật liệu Al_2O_3 với lớp hydroxylapatit phun bằng kỹ thuật plazma*

8.3 RĂNG SỨ

Răng sứ là loại răng giả khá phổ biến hiện nay. Vật liệu làm răng gồm hai phần chính: vật liệu cấy ghép vào xương hàm và phần phủ trang trí. Phần cấy ghép chủ yếu là kim loại hoặc vật liệu cấy ghép như oxit nhôm, oxit zircon. Các răng sứ chủ yếu làm lớp phủ trang trí, yêu cầu trơ về mặt hóa học và sinh học. Vật liệu sứ làm răng có ưu thế so với những vật liệu khác do sự tương tự với răng tự nhiên về màu sắc, độ trong và ánh men, tạo thẩm mỹ cho hàm răng. Tính bền vững theo thời gian sử dụng cũng là ưu thế vượt trội so với những vật liệu khác.



Hình 8.2 *Răng sứ nhân tạo*

Phổ biến nhất là các loại răng sứ cấu trúc thủy tinh lẫn pha tinh thể. Nguyên liệu chính dùng là các lọai tràng thạch kali ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$), tràng thạch natri ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ và SiO_2. Oxit kali K_2O hay đúng hơn là tràng thạch kali có tác dụng tạo khoáng leucite ($K_2O.Al_2O_3.4SiO_2$), tăng hệ số dãn nở nhiệt ($20 \div 25.10^{-6}/K$) tạo liên kết tốt với kim loại. Trong thành phần còn có những oxit tạo đục như ZrO_2, SnO_2, oxit tạo ánh mầu cho men răng như CeO_2. Trong kỹ thuật đúc khuôn chân răng bằng kim loại cần những kim loại hiếm như Paladium.

Các nguyên liệu được phối liệu theo tỷ lệ cần thiết, nghiền mịn rồi nấu chảy ở nhiệt độ cao (1300 ÷ 1350°C), frit hóa. Frit sau đó lại được nghiền mịn, trộn với chất liên kết thích hợp, phủ thành lớp mỏng trên khuôn rồi nung lại tạo hình răng. Tùy theo yêu cầu kỹ thuật và thẩm mỹ, răng gồm nhiều lớp trang trí. Đơn giản nhất cần hai lớp là thân răng và men răng (trên vật cấy ghép hoặc mũ răng kim loại), hoặc ba lớp (vật cấy ghép gốm). Lớp trong cùng phải có hệ số dãn nở nhiệt phù hợp, đảm bảo liên kết tốt với vật cấy. Lớp ngoài cùng thường là men trong với độ bền hóa cao Mỗi lớp sau khi phủ lên khuôn được nung lại một lần. Hệ số dãn nở nhiệt của từng lớp dần thay đổi, không tạo biến đổi quá đột ngột. Lò nung răng cũng được thiết kế đặc biệt để đảm bảo kỹ thuật nung rất cao: lò được điều khiển chế độ nung nghiêm ngặt, có bộ phận hút chân không nhằm loại bỏ tối đa bọt khí. Sau đó còn phải mài sửa cơ học phù hợp kích thước, đảm bảo mục đích sử dụng.

***Bảng 8.2** Thành phần hóa răng sứ*

Thành phần hóa (% khối lượng)	Vật cấy gốm			Vật cấy kim loại	
	Lớp phủ sát vật cấy Al_2O_3 kết khối	Thân răng	Men răng	Thân răng	Men răng
SiO_2	35,0	66,5	64,7	59,2	63,5
Al_2O_3	53,8	13,5	13,9	18,5	18,9
CaO	1,12	–	1,78	-	-
Na_2O	2,8	4,2	4,8	4,8	5,0
K_2O	4,2	7,1	7,5	11,8	12,3
B_2O_3	3,2	6,6	7,3	4,6	0,12
ZnO	–	–	–	0,58	0,11
ZrO_2	–	–	–	0,39	0,13
Nhiệt độ nung (°C)	980	980	950	900	900

Trong nha khoa hiện đại, chất liệu tạo răng đang thay đổi theo hướng vật liệu gốm có hoạt tính sinh học như gốm thủy tinh (glass ceramic). Các răng sứ có thể được tạo phôi hàng loạt, khi có nhu cầu sẽ gia công tạo hình, mài thẩm mỹ bằng kỹ thuật CAD-CAM. Kỹ thuật này cho phép tạo hình chính xác và giảm thời gian tạo răng sứ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Alan G.King, *Ceramic Technology and Processing,* Noyes Publication, USA, 2002.
2. Bonda, P. Mach, J. Peter, K. Stupl, *Vlastnosti a technológie materiálu* (*Những tính chất và công nghệ vật liệu* - tiếng Tréc), CVUT Praha, 1996.
3. D.M. Ibrahim and E.A. El.Meliegy, *Mica leucite dental porcelain*, *British Ceramic Transaction 2001*, Vol.100, N06 (p.260- 264).
4. F. I. Baratta (J. Am. Ceram. Soc.,64,1,C3-C4,1981) R. W. Rice (J. Mat. Sci., 19 , 895-914, 1984).
5. G.G. Aristov, *Samotnoe praizvodstvo (Sản xuất Vật liệu chịu lửa - tiếng Nga), Matxcova 1975.* Gunter Boxbaum, *Industrial Inogranic Pigment*, *Willey-VCH*, Singapore 1998
6. Jirí Chládek, Josef Mikulecký, Ladislav Sova, Zdenek Truhlarovský, *Dekorace uzitkového porcelánu (Trang trí sứ dân dụng*- tiếng Tréc*)*, SNTL, Praha 1984.
7. http://mineral.galleries.com
8. http://www.american institute.edu/ceramic dental technology (p.1-2).
9. http://www.azom.com/detail.asp? Article ID = 1628, Ceramic in Dental Restoration - A Review and Critical Issue (p.1 - 11).
10. Huỳnh Đức Minh, Nguyễn Thu Thủy, Phạm Xuân Yên, *Kỹ thuật gốm sứ*, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1995.
11. IU. M. Butt, G. N. Đuđerov, M. A. Mateev, *Obsaia tekhnologia silikatov* (*Công nghệ Silicat đại cương* - tiếng Nga), Matxcova, 1976.
12. J Hlavatr, *Základy technológie silikátu* (*Những cơ sở của công nghệ silicat* - tiếng Tréc) - Praha, Alfa, 1988.
13. Jorgensen P. J., J. Am. Soc., 48, 207-210, 1965.

14. K.H Thiemann, W.Schafer, *Ceramic Components for Environment Friendly Internal Conlustion Enginiers.* Ceramic forum international 8/2003 (p. 15 - 20).

15. Kiyoshi Nagi , *New Technology to Make Nanocomposite Particles for Advanced Functional Materials*, Ceramic forum international 8/2004 (p. 23 - 26).

16. Lê Xuân Hải, *Bài giảng công nghệ silicat (phần thủy tinh)*, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1991.

17. Maroz, *Tekhnologia stroitelnoi keramiki* (*Công nghệ Ceramic xây dựng* - tiếng Nga), Kiev, 1980.

18. Nguyễn Đình Thắng, *Giáo trình Vật liệu điện,* Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội, 2004.

19. Paladino A. E., Coble R. L. J. Am. Ceram. Soc, 46, 133-136, 1963.

20. Patent N0 US 6,761,760 B2

21. Patent N0 US 6,818,573 B2

22. R. E. Krzizanovcki, Z. IU. Stern, Teplofyzitreskie svoistva nemetallitreskich materialov, 39-40, "Energia" Leningrat, 1977.

23. U. Gorlov, A. P.Markin, A. A. Uxtenko, *Tekhnologia teploizoliasionưc materialov* (*Công nghệ vật liệu cách nhiệt* - tiếng Nga), Matxcova, 1980.

24. W. D. Kingery, *Introduction to ceramics*, John Wiley & Sons, Inc. NewYork - London - Sidney, 1967.

25. F. H. Norton, Refractories, M'Graw - Hill Book Company INC, 1949.

KỸ THUẬT SẢN XUẤT VẬT LIỆU GỐM SỨ

Đỗ Quang Minh

NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH
KP 6, P. Linh Trung, Q. Thủ Đức, TPHCM
Số 3 Công trường Quốc tế, Q.3, TPHCM
ĐT: 38239172, 38239170
Fax: 38239172; Email: vnuhp@vnuhcm.edu.vn

★★★

Chịu trách nhiệm xuất bản
TS HUỲNH BÁ LÂN

Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm về tác quyền
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA – ĐHQG TPHCM

Biên tập
PHẠM VĂN THỊNH

Sửa bản in
TRẦN VĂN THẮNG

Trình bày bìa
TRƯƠNG NGỌC TUẤN

In tái bản 1.000 cuốn, khổ 16 x 24 cm
Số đăng ký KHXB: 155-2012/CXB/238-08/ĐHQG-TPHCM
Quyết định xuất bản số: 355/QĐ-ĐHQG-TPHCM
ngày 23/8/2012 của Nhà xuất bản ĐHQG TPHCM
In tại Xưởng in Đại học Bách khoa - ĐHQG TP.HCM
Nộp lưu chiểu tháng 9 năm 2012.